

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

par

Bernard LELONG

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude
des systèmes $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 16 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. WYART	<i>Président</i>
BÉNARD	} <i>Examineurs</i>
MICHEL	

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1964

SÉRIE A, N° 1079

N° d'ordre :

1102

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(MENTION SCIENCES)

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Bernard LELONG

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude
des systèmes $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$

2^e THÈSE : *Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 16 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. WYART

Président

BÉNARD

MICHEL

} *Examineurs*

MASSON & C^{ie}, ÉDITEURS

120, boulevard Saint-Germain

P A R I S — 1 9 6 3

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

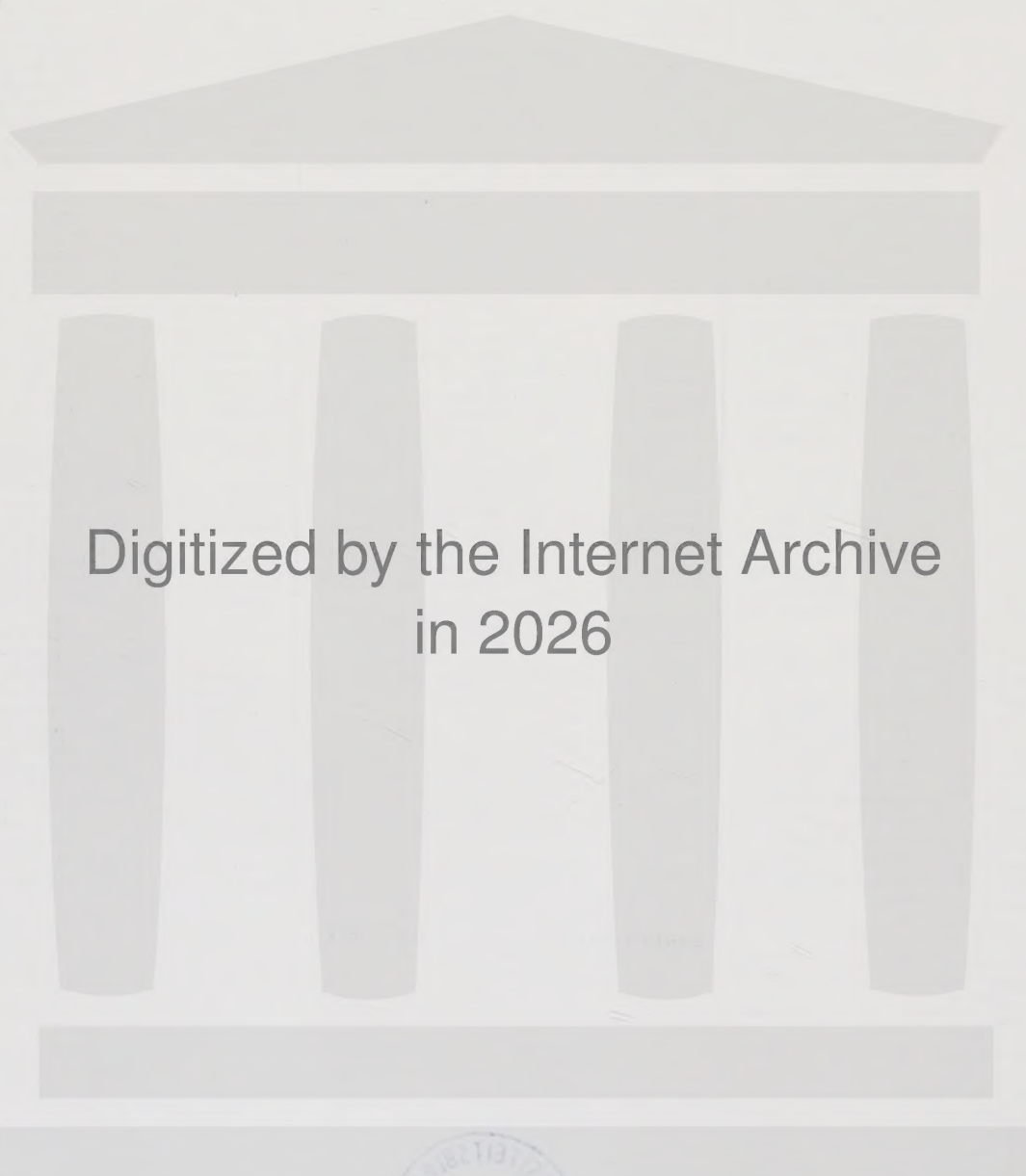
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.	AMIEL	T	Chimie générale.	M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay)	J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).	SOUGHAY	T	Chimie générale.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	ROUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
MONNIER	T	Physiologie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).	BRUSSET	T	Chimie systématique.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).	M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.	LEDERER	T	Chimie biologique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.	BELLAIR	T	Mathématiques (Agrég.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAYARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques (E.N.S.).
DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.	M ^{me} LELONG	T	Géologie (S.P.C.N.).
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	NORMANT	T	Synthèse organique.	COTTE	T	Physique électricité.
ÉPHRUSSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédim.	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathémat.	A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.	OLMER	T	Énergétique générale.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.	BROSSEL	T	Chimie physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	CHADEFAUD	T	Botanique.	BUSER	T	Physique atomique.
FORTIER	T	Mécanique expér. des fluides.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.	CAMUS	T	Physiologie comparée.
PETIT	T	Biologie maritime.	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.	CASTAING	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.	GURIEN	T	Physique (Orsay).
GALLIEN	T	Embryologie.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	NOIROT	T	Minéralogie et Cristallographie.
EICHORN	T	Botanique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).	MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PANNETIER	T	Évolution des êtres organisés.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES	T	Chimie générale (Orsay).
THELLIER	T	Physique du Globe.	PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.	PULLMAN	T	Zoologie.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	ROCH	T	Géologie.	TEILLAC	T	Chimie théorique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	SCHATZMAN	T	Astrophysique.	TONNELAT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
PONCIN	T	Mécanique générale.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	VILLE	T	Biologie physico-chim
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.				WILLEMART	T	Économétrie.
QUELET	T	Chimie organique.				DODE	T	Chimie (P.C.B.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.				FREYMANN	T	Chimie (Orsay).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléc. l.				GUINOCHE	T	Recherches physiques.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.					T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).
JUNG	T	Pétrographie.				ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
THILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.				M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
						CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
						ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
						CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).

PROFESSEURS (suite)

DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	HELLER	T	Physiologie végétale.	DEHEUVELS	T	Mathématique propé.
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).	TORTRAT	T	Calcul des probabilités	D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.	CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.).	FURON	T	Géologie (S.P.C.N.).
G. LUCAS	T	Géologie.	MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	M ^{me} GANS	T	Génétique.
ALLARD	T	Chimie physique.	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	GENEVES	T	Biologie végétale (P.C.B.).
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).	M ^{lle} FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.).	GUILBERT		Physique (C.U.S., Orléans).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.	M ^{me} CHOQUET-			HUPE	T	Pétrographie.
M ^{me} ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.	BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	HOLLANDE	T	Biologie générale.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).	M ^{lle} VEIL	T	Physiologie générale.	LIONS	T	Analyse numérique.
M. JULIA	T	Études des mol. naturelles complexes.	LWOFF	T	Microbiologie.	MAITTE	T	Chimie (P.C.B.).
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	SIESTRUNK	T	Mécanique physique et expérimentale.	MEYER		Physique propédeutique.
MAGAT	T	Physicochimie des radioéléments.	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.	NICOLAS		Géologie appliquée.
M ^{lle} QUINTIN	T	Électrochimie.	BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay).	PANGEL		Biologie générale.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	CABANNES	T	Mécanique générale	RAVIER		Pétrographie.
BERNOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).	ROSEAU	T	Mécan. théor. des fluides.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).	ROUBINE	T	Électronique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	CAIRE		Géographie phys. et Géol. dynamique.	SILBER	T	Chimie (P.C.B.).
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	COMOLET	T	Mécanique des fluides.	UEBERSFELD	T	Électronique.
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)	CORABEUF	T	Physiologie animale.	YVON	T	Théories physiques.
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).	DELLOUE		Physique de l'exosphère.	HERVÉ	T	Mathématiques.
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).	NÉRON	T	Mathémat. M.P.C. (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.).	M ^{me} PECKER-	T	Astrophysique.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).	J. JULIEN		Chimie (P.C.B.).	WIMEL	T	Électricité.
BERTEIN	T	Électronique (Orsay)	MALGRANGE	T	Techn. math. de la Phys.	BALKANSKY		Physique (M.P.G.).
BOUSSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).	OLIVIER		Anthropologie.	LF CORRE	T	Électricité.
M ^{me} COUTURE ...	T	Thermodynamique et mécanique physique.	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)	DELGROIX	T	Physique théorique (Orsay).
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.	BLANC-LAPIERRE ..	T	Phys. E.N.S. (Orsay).	GOURDIN		Phys. théor. des Hautes Énergies (Orsay).
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.).	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).	LEHMANN	T	Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale.	SAMUEL	T	Mathématiques E.N.S. féminines.	ECHALIER		Biologie animale (P.C.B.).
ACHER	T	Chimie biol. (Orsay).	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).	BARRAUD		Physiologie cellulaire.
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).	THIRY	T	Mécanique céleste.	LIORÉ		Physiologie végét. (Orsay).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).	ABELES		Physique (S.P.C.N.).	DARS		Géologie struc. et géol. appliquée.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.	AMAT	T	Physique (P.C.B.).	CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
BOURREAU	T	Botanique.	AUBOIN	T	Géologie.	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
D. CURIE	T	Physique (M.G.P.).	M ^{me} BENOIT-GUEU-			BLAQUIÈRE		Électronique (Orsay).
DURAND-DELGA ...	T	Géologie.	TAL	T	Phys. nucléaire et radioactivité (Orsay).	ARNOUS	T	Physique théorique.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).	TATIBOUET		Chimie (C.S.U., Orléans).
			BRUHAT	T	Mathématiques (M.P.C.).	MALLIAVIN	T	Mathématiques propé. (Orsay).
			BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).	GAUDEMAR		Chimie propé.
			CHABBAL	T	Physique M.G.P. (Orsay).	PFREZ Y JORBA ..		Phys. exp. des Hautes Énergies (Orsay).
						DAVID	T	Chimie (Agrég., Orsay).
						BROUSSE	T	Mécanique théorique.

Secrétaire Général R. POULLAIN.





Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41550205_0027

A CEUX QUI FURENT MES MAITRES

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de M. le Professeur Boullé. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma respectueuse et profonde reconnaissance pour les conseils judicieux et les encouragements qu'il m'a prodigués.

M. Lecomte, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches au C. N. R. S. a bien voulu me recevoir dans son Laboratoire et me faire profiter de sa grande expérience en matière de Spectroscopie moléculaire. Je le prie de recevoir l'expression de ma respectueuse gratitude.

M. l'Ingénieur Général des Mines Friedel et son successeur, M. l'Ingénieur Général des Mines Fischesser, Directeurs de l'École des Mines de Paris, n'ont cessé de s'intéresser aux travaux accomplis dans leur Établissement. Je les prie d'agréer mes remerciements.

J'exprime à M. Pierre Lambert, Gérant de la Société Lambert Frères et Cie, ma très vive gratitude pour m'avoir fourni les moyens matériels qui m'ont permis de me consacrer à ces recherches. Que mes remerciements atteignent aussi M. Chassevent, Directeur Scientifique de la Société Lambert Frères et Cie, pour la bienveillante sollicitude qu'il m'a toujours témoignée.

Je tiens enfin à remercier mes camarades du Laboratoire, et particulièrement Mme Doremieux, de l'aide amicale qu'ils m'ont accordée.

LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE PARIS
(Professeur A. BOULLÉ)
60, Boulevard Saint-Michel, Paris 6^e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SYSTÈMES



Par

BERNARD LELONG

INTRODUCTION

L'application à l'étude des phosphates de nouvelles méthodes de recherches a éclairé, depuis quelques décennies, un domaine de la chimie jusque-là fort confus.

L'étude des phosphates alcalins, à l'état solide et en solution, a permis, à l'aide de techniques telles que la potentiométrie, la chromatographie sur papier, la spectroscopie infrarouge et Raman, de préciser la structure des anions ortho-, poly- et métaphosphates ⁽¹⁾.

La grande variété de ces anions laisse présager l'existence de très nombreux phosphates. Les travaux qui se rapportent à l'étude des phosphates de métaux non alcalins confirment cette hypothèse. Outre la découverte d'un grand nombre d'espèces chimiques nouvelles, ces travaux ont montré l'influence considérable des cations sur la structure et les propriétés des phosphates. L'existence de relations d'isomorphisme entre les phosphates de métaux d'un même groupe a notamment été constatée ⁽²⁾ ⁽³⁾.

Dans le cas du silicium et du germanium, une telle relation d'isomorphisme a été observée entre les termes d'une série de pyrophosphates cubiques de Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Th, U ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾.

On peut supposer que d'autres relations du même type existent entre le silicium et le germanium, les masses atomiques de ces deux éléments n'étant relativement pas trop différentes, et les rayons des ions Si^{4+} et Ge^{4+} étant voisins ($r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39 \text{ \AA}$ d'après Goldsmith et $0,41 \text{ \AA}$ d'après Pauling ; $r_{\text{Ge}^{4+}} = 0,44 \text{ \AA}$ d'après Goldsmith et $0,53 \text{ \AA}$ d'après Pauling). Notons enfin que l'isotypie plusieurs fois constatée entre les diverses formes d'orthophosphates d'aluminium et les différentes variétés cristallisées de silice ⁽³⁾ permet d'envisager le remplacement total ou partiel des tétraèdres SiO_4 par des tétraèdres PO_4 dans la structure des silicates et des silicoaluminates ⁽⁶⁾.

Aperçu des travaux antérieurs

L'acide phosphorique attaque à chaud de faibles quantités de silice pour donner une solution limpide. Des traitements thermiques appropriés permettent de précipiter, au sein de cette solution, plusieurs composés cristallisés ⁽⁷⁾.

Divers composés peuvent encore être préparés par

⁽¹⁾ J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*. Interscience Publishers Inc. New York, 1958, **1**, 66.

⁽²⁾ H. BASSET et W. BEDWELL, *J. Chem. Soc. (London)*, 1933, **136**, 854.

⁽³⁾ F. BOUVIER D'YVOIRE, *Thèse Paris*, 1961.

⁽⁴⁾ G. R. LÉVI et G. PEYRONEL, *Z. für Kristall.*, 1935, **92**, 190; 1936, **94**, 311.

⁽⁵⁾ M. LUCCO BORLERA et A. BURDESE, *Atti della Accademia delle scienze di Torino class. I. Scienze fis. mat. nat.*, 1959-1960, **94**, n° 1, 89.

⁽⁶⁾ G. PEHRMAN, *Acta Acad. aboensis, Math. Phys.*, 1962, **23** (1), 5.

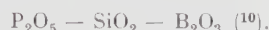
⁽⁷⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET, *C. R.*, 1883, **96**, 1052; 1884, **99**, 789.

concentration, séchage et cuisson de mélanges en toutes proportions, d'acide phosphorique et de solution de silice colloïdale ⁽⁸⁾.

La nature des produits obtenus a été peu étudiée, bien que l'anhydride phosphorique et la silice interviennent dans plusieurs systèmes ternaires importants, en particulier :



et



Néanmoins, quelques auteurs ont considéré les composés du système $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, après examen de leurs propriétés chimiques, soit comme des oxydes doubles ⁽¹¹⁾, soit comme des hétéropolyacides ⁽¹²⁾, soit enfin comme de véritables phosphates ⁽⁸⁾.

L'attaque du dioxyde de germanium par l'acide phosphorique a été encore moins étudiée que celle de la silice et deux composés seulement du système $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ont été décrits ⁽⁵⁾ ⁽¹³⁾.

Objet et plan de ce travail

Notre but primitif était l'étude du système $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ seul ; nous avons d'abord essayé

de préciser les conditions de formation et les domaines de stabilité des composés déjà décrits. Nous avons également reconnu l'existence d'autres composés. Cependant notre effort a surtout porté sur la détermination de la nature chimique des différents produits obtenus.

L'étude simultanée du système $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{GeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, en révélant l'existence de nombreuses relations isostructurales entre les composés du silicium et du germanium, a permis l'interprétation de certaines observations relatives à l'un des systèmes, difficilement explicables en elles-mêmes.

Notre exposé se divisera en quatre parties principales :

I. — Méthodes utilisées.

II. — Préparation, identification et relations de phases des composés des systèmes :



III. — Nature chimique des composés des systèmes :



IV. — Conclusions générales.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES UTILISÉES

CHAPITRE PREMIER

INDICATIONS GÉNÉRALES SUR LES MÉTHODES DE PRÉPARATION

Produits utilisés. — Au cours de nos expériences, diverses sources de silice ont été utilisées. Dans la plupart des cas, l'« Aérosil » Degussa a été employé. Il s'agit d'un gel de silice obtenu par hydrolyse du chlorure de silicium dans une flamme oxydrique. La dimension des micelles est de l'ordre de 20 mμ et la teneur en eau inférieure à 0,5 p. 100 ⁽¹⁾. Le silicate de soude Prolabo, de qualité pure, en solution de densité = 1,33, a servi à la préparation de solutions de

silice colloïdale. Enfin, dans quelques cas particuliers où nous avons voulu éviter la présence d'eau dans le milieu réactionnel, le tétrachlorure de silicium a été utilisé.

L'oxyde de germanium, de qualité pure, a été fourni par les British Drugstore Houses et sa pureté a été contrôlée par spectrographie d'arc. Les autres produits consommés sont de qualité RP.

⁽⁸⁾ A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R.*, 1953, **237**, 161.

⁽⁹⁾ O. NIELSEN, *Ferrum*, 1912-1913, **10**, 97.

⁽¹⁰⁾ W. F. HORN et F. A. HUMMEL, *J. Soc. Glass Techn.*, 1955, **39**, n° 187, 113 et 121.

⁽¹¹⁾ K. HÜTTNER, *Z. Anorg. Chem.*, 1908, **59**, 216.

⁽¹²⁾ R. SCHWARZ, *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **176**, 236.

⁽¹³⁾ D. A. EVEREST, *J. Chem. Soc. (London)*, 1953, 4117.

⁽¹⁾ E. WAGNER et H. BRÜNNER, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 744.

A. — Préparation des composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$

Trois méthodes de préparation peuvent être envisagées. Le choix dépend du but poursuivi.

1^o La silice finement divisée est introduite dans l'acide phosphorique préalablement chauffé à 260°. Il se dissout dans ces conditions des quantités de silice d'environ 3 p. 100 du poids de l'acide. La solution obtenue, selon qu'elle est refroidie ou, au contraire, soumise à divers traitements thermiques, laisse déposer plusieurs espèces cristallines.

Cette méthode, due à Hautefeuille et Margottet ⁽²⁾ fournit des cristaux bien formés, aisément identifiables par examen microscopique, mais la solubilité de la silice dans l'acide phosphorique en limite l'utilisation au domaine très acide du système.

2^o L'étude de mélanges plus riches en silice nécessite l'emploi d'une deuxième méthode de préparation, préconisée par Boullé et Jary ⁽³⁾.

Des solutions de silice colloïdale titrant environ 1 p. 100 de SiO_2 sont d'abord préparées selon la méthode de Graham ⁽⁴⁾ :

— On verse, en agitant vivement, un litre de solution diluée de silicate de sodium, contenant 150 g de la solution du commerce de densité 1,33, dans un litre de liqueur chlorhydrique $\simeq 2$ N. Le mélange, parfaitement limpide, est dialysé sur parchemin pendant 3 à 4 semaines.

Les solutions de silice colloïdale peuvent être ajoutées en toutes proportions à des liqueurs diluées d'acide phosphorique (0,5 M). On prépare ainsi, à froid, des mélanges parfaitement homogènes, dont le titre en SiO_2 et en P_2O_5 est exactement déterminé. Ces mélanges sont concentrés au bain-marie jusqu'à ce qu'ils acquièrent une consistance gélatineuse. La déshydratation et le séchage sont alors poursuivis à l'étuve à 110° et des traitements thermiques ultérieurs permettent d'obtenir, selon les conditions opératoires, divers composés cristallisés. Les produits recueillis ne présentent pas de formes cristallines. En outre, le séchage prolongé des gels à 110° provoque déjà une amorce de cristallisation. L'évolution thermique des produits de base s'en trouve fortement influencée. Cette constatation nous a amené à modifier légèrement la méthode de préparation.

3^o Les mélanges de silice colloïdale et d'acide phosphorique préparés selon la technique de Jary sont concentrés et séchés sous vide dans un réacteur en Pyrex (fig. 1) à des températures n'excédant pas 60°. Cette méthode, quoique très longue, nous a permis d'obtenir des gels parfaitement amorphes. Elle s'est révélée utile également pour l'étude des composés hydratés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$.

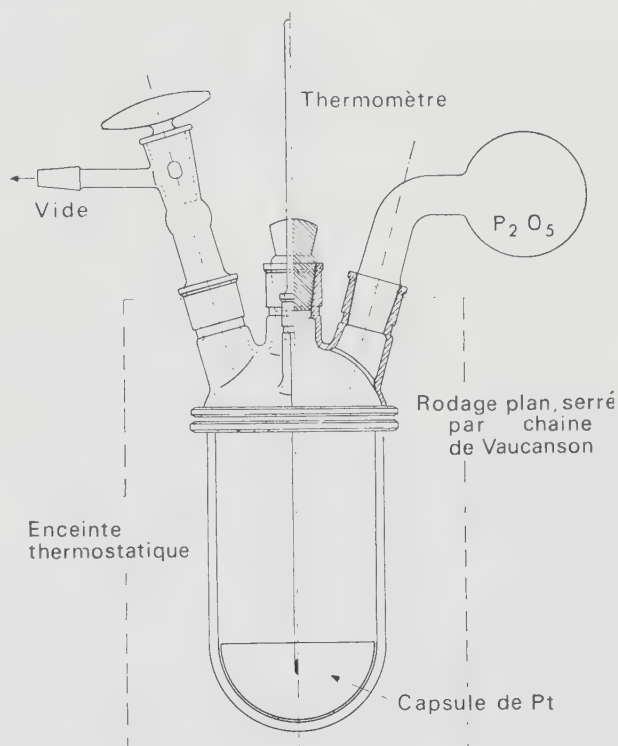


FIG. 1.

B. — Préparation des composés du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$

La préparation des composés du germanium a été effectuée dans des conditions aussi voisines que possible de celles fixées pour la préparation des composés du silicium.

Dans la plupart des cas nous avons employé une méthode calquée sur la technique préconisée par Hautefeuille et Margottet (cf. § A, 1^o) : de faibles quantités de dioxyde de germanium sont mises en solution dans l'acide phosphorique préchauffé à 260°. Comme dans le cas du silicium, la précipitation de divers composés cristallisés est possible, moyennant des traitements thermiques appropriés. Notons toutefois que la solubilité du germanium dans l'acide phosphorique ne dépasse pas 1 p. 100 et que les produits obtenus ne montrent jamais de formes cristallines identifiables.

⁽²⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET, *C. R.*, 1884, **99**, 789.

⁽³⁾ A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R.*, 1953, **237**, 161.

⁽⁴⁾ Th. GRAHAM, *Liebigs Annalen*, 1862, **121**, 36.

CHAPITRE II

MÉTHODES D'ANALYSE ET D'IDENTIFICATION

L'analyse chimique des composés du silicium et du germanium n'est pas absolument indispensable puisque la composition des mélanges initiaux est parfaitement déterminée. Les pertes en eau et en anhydride phosphorique subies au cours des traitements thermiques s'effectuent à des températures très différentes et peuvent être contrôlées par l'analyse thermogravimétrique. La valeur des rapports moléculaires $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ ou $\frac{P_2O_5}{GeO_2}$ de chaque produit préparé a cependant été vérifiée par voie chimique. Les composés siliciques préparés à basse température sont quelquefois souillés de silice non attaquée. Mais leur formule a pu être établie par comparaison avec les composés germaniques isomorphes.

A. — Analyse des composés du silicium

Nous avons appliqué les méthodes classiques de dosage de la silice et de l'anhydride phosphorique en tenant compte des remarques suivantes :

Les composés préparés au-dessous de 600° sont directement attaqués par les acides. Les composés préparés à température supérieure doivent subir préalablement une fusion alcaline. D'autre part, l'expérience a montré que l'insolubilisation de la silice par l'acide chlorhydrique, nécessitant l'évaporation à sec, fournissait des résultats erronés. La dessiccation provoque en effet une recombinaison partielle de la silice et de l'anhydride phosphorique. Elle favorise également la perte de P_2O_5 par volatilisation.

Ces difficultés ont été évitées en insolubilisant la silice au moyen de l'acide perchlorique. Dans ces conditions, l'évaporation totale n'est pas nécessaire. Il suffit de concentrer le bain acide jusqu'à dégagement de fumées blanches de l'acide $HClO_4$. La silice est ensuite séparée et dosée gravimétriquement.

Le phosphore, précipité dans le filtrat de la silice sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, a été dosé gravimétriquement sous forme de pyrophosphate de magnésium.

B. — Analyse des composés du germanium

Une technique particulière d'analyse a dû être utilisée eu égard aux faibles quantités de produit mises en jeu. En effet, la solubilité du dioxyde de germanium dans l'acide phosphorique est très limitée et

la précipitation de composés cristallisés du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$ est donc peu abondante. En outre, les méthodes de microanalyse généralement appliquées au dosage du phosphore et du germanium — en particulier les méthodes colorimétriques — ne peuvent être utilisées puisqu'elles sont toutes basées sur des réactions communes aux deux éléments. Le phosphore et le germanium ont été dosés sur deux prises d'essai séparées. L'attaque des échantillons préparés à haute température a été précédée d'une fusion au carbonate de sodium.

1° Dosage du phosphore. — Nous avons adopté une méthode appliquée jusqu'à présent au dosage de traces de phosphore dans le germanium ⁽⁵⁾. L'échantillon à analyser est attaqué par un mélange d'acides chlorhydrique et perchlorique. Le germanium est éliminé par distillation du tétrachlorure $GeCl_4$. Après évaporation presque à sec, le résidu est repris par l'acide nitrique, concentré à nouveau et enfin repris par l'eau. Le phosphore est ensuite précipité dans la solution sous forme de phosphomolybdate.

2° Dosage du germanium ⁽⁶⁾. — Une prise d'essai contenant environ 40 mg de germanium est solubilisée dans 20 ml d'acide chlorhydrique 6 N additionné de 3 ml d'une liqueur d'acide hypophosphoreux à 50 p. 100. La solution est maintenue 30 minutes à l'ébullition afin de réduire le germanium à l'état divalent, puis refroidie et titrée en atmosphère inerte par une liqueur d'iode 0,1 N (préalablement étalonnée avec du dioxyde de germanium pur). En présence d'empois d'amidon, la fin de la réaction d'oxydation :



est très nette et la coloration ne s'estompe que lentement. L'expérience montre que dans ces conditions, l'oxydation éventuelle de l'excès d'acide hypophosphoreux par l'iode n'influence pas sensiblement les résultats. La précision du dosage est de l'ordre de 0,5 p. 100.

Rayons X. — Les diagrammes X ont été réalisés à l'aide de la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre, sur chambre Seeman-Bohlin de 240 mm de circonférence. Les distances réticulaires ont été mesurées avec une bonne précision grâce à l'emploi d'un étalon interne. Nous avons utilisé le tétramétaphosphate d'aluminium cubique, qui présente plusieurs raies fines et proches de la tache centrale. La dimension du côté de la maille de ce produit a été mesurée avec précision

⁽⁵⁾ C. L. LUKE et M. E. CAMPBELL, *Analyt. Chem.*, 1953, **25**, n° 11, 1591.

⁽⁶⁾ D. A. EVEREST, *J. Chem. Soc. (London)*, 1952, 1670.

par d'Yvoire ⁽⁷⁾. Les intensités relatives des raies ont été estimées visuellement et exprimées par les signes conventionnels suivants :

ttf = très très faible ; tf = très faible ; f = faible ;
Mf = Moyenne à faible ; M = moyenne ; MF = moyenne à

forte ; F = forte ; TF = très forte ; TTF = très très forte.

Essais thermogravimétriques. — Les essais ont été effectués à l'aide d'une thermobalance Adamel, système Chevenard. Dans tous les cas nous avons adopté une loi de chauffe de 150°/heure.

CHAPITRE III

MÉTHODES DIVERSES

Nous avons groupé dans ce chapitre, les méthodes de recherches qui ont permis de préciser la nature chimique des composés étudiés.

1° Attaque par le nitrate d'argent. — Les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ sont attaqués par le nitrate d'argent fondu et certains d'entre eux par le nitrate d'argent en poudre, selon une technique mise au point par Jary ⁽⁸⁾. Il ne se forme pas de silicate d'argent dans ces conditions, mais des précipités de phosphates aisément identifiables par le simple examen de leur diagramme X. La nature des sels argentiques obtenus, mono- ou di-phosphates, constitue un argument sérieux en faveur de la nature mono- ou di-phosphate des composés du silicium essayés.

2° Potentiométrie. — La méthode, due à Samuelson ⁽⁹⁾, Pâris et Robert ⁽⁹⁾ a été appliquée à plusieurs reprises au dosage des acidités des acides phosphoriques ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾. Nous l'avons adaptée au contrôle des variations de composition des bains d'acides phosphoriques cuits et à l'étude de l'influence d'additions de silice dans ces bains.

Les essais ont été poursuivis à l'aide d'un pH-mètre « Radiometer », modèle 22', muni d'un compensateur de température et équipé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel et KCl saturé.

On étudie la variation de pH des mélanges d'acides préalablement additionnés d'eau glacée et maintenus à une température peu supérieure à 0°, lorsqu'on ajoute une liqueur de soude 0,1 N.

La courbe potentiométrique présente trois vagues successives séparées par 2 points d'inflexion à pH = 4,5 et à pH = 9. Ces trois vagues correspondent à des quantités *a*, *b*, *c* de soude ajoutée (fig. 2).

— La quantité *a* de soude neutralise une acidité forte par phosphore : soit, une acidité par mole d'orthophosphate, soit l'unique fonction acide des métaphosphates, soit une acidité par P des phosphates linéaires.

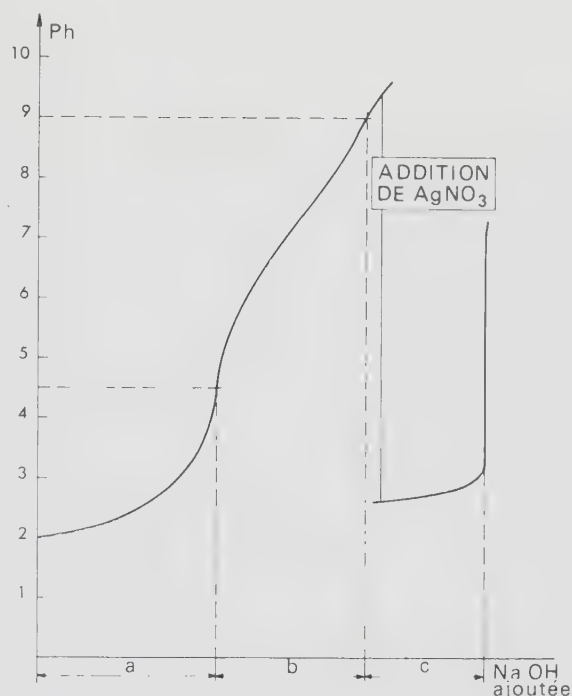


FIG. 2.

— La quantité *b* de soude neutralise la 2^e acidité des orthophosphates et des groupements PO_4 terminaux des polyphosphates.

— La quantité *c* de soude neutralise la dernière acidité des orthophosphates. Cette acidité faible peut être transformée en acidité forte par addition au bain partiellement neutralisé de nitrate d'argent qui libère de l'acide nitrique. La fin de neutralisation est ainsi beaucoup plus nette. Les quantités *a*, *b*, *c* de soude étant lues sur la courbe de variation de pH, et évaluées en équivalents acides, la composition des mélanges acides peut être aisément déterminée à l'aide des

⁽⁷⁾ F. D'YVOIRE, Thèse Paris, 1961.

⁽⁸⁾ O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 1944, **56**, 343.

⁽⁹⁾ R. PARIS et J. ROBERT, *C. R.*, 1946, **223**, 1135.

⁽¹⁰⁾ J. R. VAN WAZER, R. J. GRIFFITH et J. F. MCCULLOUGH, *Analyt. Chem.*, 1954, **26**, 1755.

⁽¹¹⁾ E. J. GRIFFITH, *Analyt. Chem.*, 1956, **28**, 525.

⁽¹²⁾ C. MORIN, Thèse Paris, 1961.

équations suivantes où x, y, z représentent respectivement le nombre de moles d'acides mono-, di-, polyphosphoriques, N étant le nombre total de moles de P_2O_5 dans le mélange :

$$(1) \quad a = x + 2y + nz \quad (3) \quad c = x$$

$$(2) \quad b = x + 2y + 2z \quad (3) \quad N = \frac{x}{2} + y + \frac{\bar{n}z}{2}$$

$\bar{n} (> 2)$ représente le degré moyen de condensation des acides en longue chaîne. On remarquera que la quantité y d'acide pyrophosphorique varie selon la valeur attribuée à $\bar{n}$. En effet, de l'équation (4), on tire : $y = N - \frac{x + \bar{n}z}{2}$. Or, x et z , peuvent être exprimés en fonction de a, b et c d'après les équations (1) (2) et (3).

La soustraction des équations (1) et (2) donne $(\bar{n} - 2)z = a - b$. L'équation (3) fournit directement $c = x$. La quantité d'acide pyrophosphorique peut donc s'exprimer :

$$y = \left(N - \frac{c}{2}\right) + \frac{a - b}{2} \frac{\bar{n}}{n - 2}$$

y est donc d'autant plus grand que n est plus grand. Nous avons toujours choisi la valeur minimum de y en prenant $n = 3$.

3° Chromatographie. — La plupart des composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ ne sont pas solubles dans l'eau et leur attaque par la soude s'accompagne d'une hydrolyse totale et rapide. Cependant, il est possible de complexer le silicium à $pH = 7$ par des solutions de Trilon B (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique).

Préparation du réactif et mise en solution des échantillons. — 3 g d'acide éthylène diamine tétracétique sont empâtés avec un peu d'eau et mis en solution dans une liqueur normale de soude. On poursuit l'addition

de lessive alcaline jusqu'à ce que le pH soit exactement ajusté à 7. Le volume de la solution est ensuite amené à 100 ml avec de l'eau distillée.

Les échantillons de composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ sont mis en solution dans le trilon B par agitation prolongée à température ambiante. La concentration optima est d'environ 15 mg du produit essayé pour 5 ml de réactif.

Réalisation et développement des chromatogrammes.

— Les chromatogrammes ont été réalisés sur papier Schleicher et Schüll n° 2040 a, selon une technique de chromatographie qualitative unidimensionnelle décrite par Ebel ⁽¹³⁾ en utilisant les solvants acides à base d'isopropanol et d'acide trichloracétique préconisé par cet auteur.

Après 12 heures de migration, les chromatogrammes sont séchés et développés par la méthode de Hanes et Isherwood ⁽¹⁴⁾.

On pulvérise sur le papier une solution fortement perchlorique de molybdate d'ammonium. Les acides phosphoriques sont hydrolysés et transformés en phosphomolybdate. La réduction du phosphomolybdate en bleu de molybdène par H_2S en atmosphère humide permet de déterminer facilement la position des taches et d'apprécier leur intensité. Chaque chromatogramme a été étalonné à l'aide de phosphates de sodium connus. Nous avons constaté que la migration des échantillons complexés par le Trilon B présentait de légères anomalies. En particulier, les R_f de ces produits sont un peu inférieurs à ceux des étalons utilisés en solution aqueuse. En outre, la mise en solution de certains composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ s'accompagne d'une hydrolyse partielle. Toutefois, ce phénomène reste suffisamment limité pour que la nature des anions puisse être déterminée.

4° Spectroscopie infrarouge. — Les spectres IR de tous les composés ont été réalisés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer à prisme de NaCl.

⁽¹³⁾ J. P. EBEL, *Thèse Strashourg*, 1951 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 20, 991.

⁽¹⁴⁾ C. S. HANES et F. A. ISHERWOOD, *Nature*, 1949, 164, 1107.

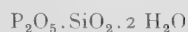
DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION, IDENTIFICATION ET RELATIONS DE PHASES DES COMPOSÉS DES SYSTÈMES
 $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET ESSAIS PRÉLIMINAIRES

1° Composés hydratés des systèmes $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$. — L'attaque de la silice par l'acide phosphorique fournit, à des températures comprises entre 110° et 180° un produit hydraté, dont l'existence a été signalée par plusieurs auteurs. Cependant, les résultats relatifs à la composition de ce produit sont contradictoires. Selon Hautefeuille et Margottet ⁽¹⁾, il s'agirait d'un composé :



et selon Schwarz ⁽²⁾ d'un composé :



D'autre part, à un produit obtenu dans des conditions semblables et présentant les mêmes caractéristiques morphologiques, Jary ⁽³⁾ a attribué la formule $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. L'existence d'un composé hydraté défini reste donc douteuse, mais celle de plusieurs espèces chimiques différentes peut aussi bien être envisagée.

Un composé de formule $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$, obtenu par chauffage à basse température de solutions de dioxyde de germanium fraîchement précipité dans l'acide phosphorique, a été signalé par Everest ⁽⁴⁾.

2° Composés de formules $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$. — Trois variétés allotropiques d'un composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$ ont été préparées par Hautefeuille et Margottet ⁽⁵⁾ en traitant brutalement à différentes températures des solutions de silice finement divisées dans l'acide phosphorique, selon une technique décrite précédemment (cf. 1^{re} partie, chap. I, A, 1°).

La solution maintenue à 260° ou chauffée progressivement à 360° laisse déposer le composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$ sous forme de plaquettes hexagonales. Mais le chauffage brutal du bain à haute température permet en évitant la formation de la phase d'apparence hexagonale, la préparation de deux autres variétés :

— une variété monoclinique qui se sépare du bain vers 700°,

— une variété cubique qui apparaît au-delà de 1 000°.

Les moyens d'investigation de l'époque n'ont pas permis à Hautefeuille et Margottet de donner des critères d'identification précis de ces différentes espèces, mais les auteurs ont décrit, par examen microscopique, les caractères morphologiques des divers types de cristaux.

Deux composés de formule $P_2O_5 \cdot SiO_2$ ont été également observés par Boullé et Jary ⁽³⁾ en chauffant à des températures variant de 180° à 900° des solutions de silice colloïdale et d'acide phosphorique dont le rapport moléculaire P_2O_5/SiO_2 est supérieur à l'unité. Nous avons reproduit, au cours d'essais préliminaires, les expériences d'Hautefeuille et Margottet, ainsi que celles de Jary et nous avons comparé les produits obtenus. L'analyse chimique, l'examen microscopique et le dépouillement des diagrammes X de ces produits montrent que les deux composés décrits par Jary peuvent être identifiés aux variétés d'apparence hexagonale et monoclinique découvertes par Hautefeuille et Margottet.

L'existence de 3 variétés — pseudo-hexagonale, monoclinique, cubique — d'un composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$ semble donc clairement établie. Lévi et Peyronel ⁽⁶⁾ ont montré que la variété cubique constitue l'un des termes d'une série de pyrophosphates isomorphes à laquelle Burdese et Borlera ⁽⁷⁾ ont rattaché également un composé $P_2O_5 \cdot GeO_2$.

3° Composés $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$. — Le chauffage de solutions de silice colloïdale et d'acide phosphorique de rapport moléculaire $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ sensiblement égal à 0,66 a permis à Boullé et Jary ⁽³⁾ de préparer un produit de composition $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$.

⁽¹⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET, *C. R.*, 1887, **104**, 56 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1887, **47**, 952.

⁽²⁾ R. SCHWARZ, *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **176**, 236.

⁽³⁾ A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R.*, 1953, **237**, 161 et 328.

⁽⁴⁾ D. A. EVEREST, *J. Chem. Soc. (London)*, 1953, 4117.

⁽⁵⁾ P. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET, *C. R.*, 1884, **99**, 789.

⁽⁶⁾ G. R. LÉVI et G. PEYRONEL, *Z. für Kristall.*, 1935, **92**, 190 ; 1936, **94**, 311.

⁽⁷⁾ M. LUCCO BORLERA et A. BURDESE, *Att. Acc. Sc. Turin*, 1959-1960, Cl. I, **94** (1), 89-96.

Tien et Hummel⁽⁸⁾ ont reproduit récemment ce composé et lui ont attribué la formule $P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$. Notons cependant que ces derniers résultats sont infirmés par les travaux de Gerrard et Jeacocke⁽⁹⁾ qui admettent la formule de Jary ; ils ont en effet préparé le composé $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ par réaction en milieu anhydre, à basse température, entre le chlorure de

silicium et le triéthylorthophosphate, selon la réaction :



D'autre part, Sejfer⁽¹⁰⁾ a étudié les propriétés d'un composé, obtenu à 1 200° par action de H_3PO_4 sur $SiCl_4$ ou SiO_2 , auquel il attribue un rapport moléculaire P_2O_5/SiO_2 égal à 0,66.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES COMPOSÉS HYDRATÉS DES SYSTÈMES $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ ET $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$

Ainsi que le montrent les données de la littérature, l'étude directe des composés hydratés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ est malaisée. Les produits obtenus sont généralement mal cristallisés et se présentent

toujours sous l'aspect de concrétions sphériques, formées de zones concentriques et conformes à la description donnée par Hautefeuille et Margottet (fig. 3). D'autre part, l'analyse ne permet pas d'en définir

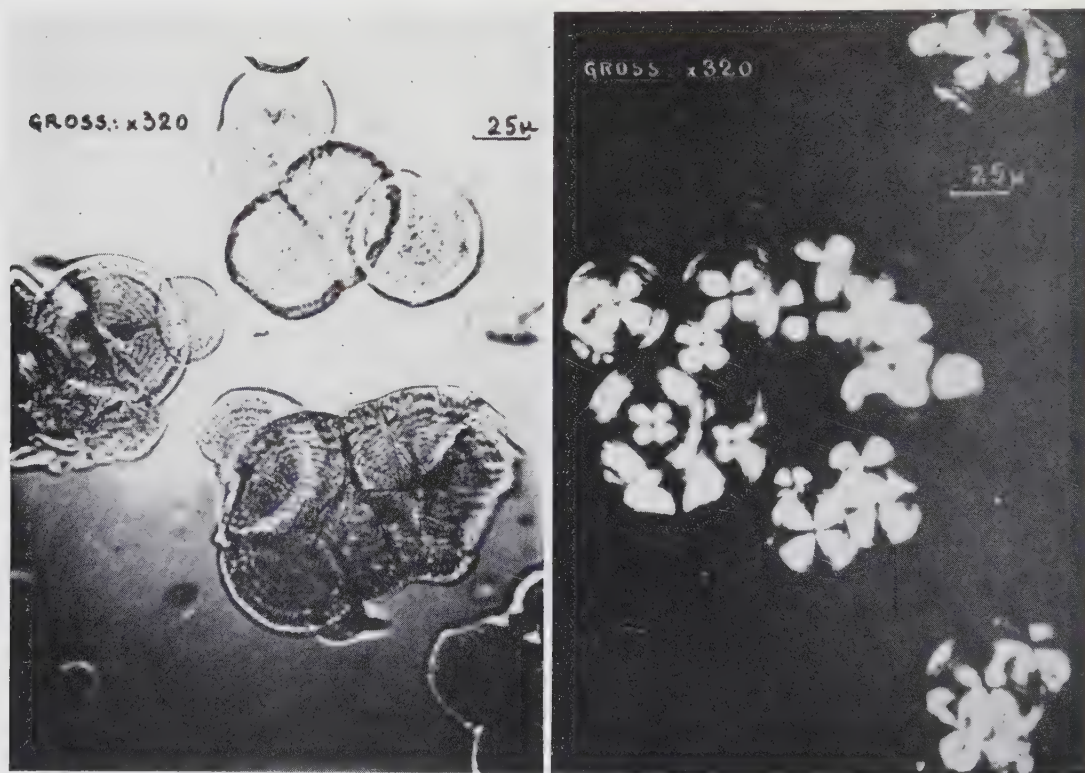


FIG. 3. Produits hydratés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$, préparés à basse température.

- a) photographiés en lumière naturelle,
b) photographiés en lumière polarisée.

⁽⁸⁾ T. Y. TIEN et F. A. HUMMEL, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, **45** (9), 422.

⁽⁹⁾ W. GERRARD et G. J. JEACOCKE, *Chem. et Ind. G. B.*, 1959, **23**, 704.

⁽¹⁰⁾ G. B. SEJFER, *Zh. neorg. Khim. SSSR*, 1962, **7** (12), 2806.

exactement la composition, puisqu'ils contiennent le plus souvent des quantités variables de silice amorphe non attaquée, indécélable aux rayons X. Leur identification a été grandement facilitée par l'étude simultanée de composés du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$, isomorphes des précédents et beaucoup mieux cristallisés. L'existence de plusieurs composés hydratés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ a ainsi été confirmée (fig. 5). L'examen des diagrammes X des composés germaniques permet de déceler la présence éventuelle de dioxyde de germanium libre, qui peut d'ailleurs être facilement éliminé par lavage à l'eau ou à la soude diluée. La composition chimique des composés du germanium est donc connue avec certitude.

1^o Composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$. — L'acide phosphorique, chauffé à 260° , dissout environ 3 p. 100 de son poids de silice pour donner une solution parfaitement limpide. Cette solution, abandonnée à l'air libre, se réhydrate; elle laisse déposer, après un temps de repos d'autant plus long que la teneur en silice est plus faible, un produit très hydrolysable, difficilement séparable de la liqueur mère, et qui ne peut être débarrassé de l'excès d'acide phosphorique que par lavage à l'alcool méthylique, puis à l'éther. Il peut encore être préparé par attaque directe de faibles quantités de silice par l'acide phosphorique, à des températures comprises entre 110° et 180° . Dans ces conditions, la précipitation se produit brusquement, après quelques heures de chauffage.

La poudre ainsi recueillie est presque amorphe, mais un chauffage rapide à 240° améliore considérablement la cristallisation, sans altérer la composition. Les diagrammes X, quoique peu nets, sont néanmoins caractéristiques; ils ont permis de constater l'identité de structure entre ce produit et un composé du germanium, obtenu très facilement à basse température (fig. 5). En effet, l'attaque du dioxyde de germanium par l'acide phosphorique, même en très faibles quantités, fournit, après quelques minutes d'ébullition, une phase pure, bien cristallisée, de composition $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$.

Les conditions de précipitation des composés silicique et germanique sont assez différentes et l'existence de cristaux mixtes n'a pu être vérifiée. Cependant, nous verrons que les deux composés fournissent dans les mêmes conditions, des produits de décomposition isomorphes. Nous avons donc attribué la formule $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ au composé silicique initial.

Évolution thermique et relations de phases. — Les courbes d'analyse thermogravimétrique (fig. 4) montrent que les produits $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$ perdent une molécule d'eau respectivement entre 140° et 200° et entre 110° et 175°

pour donner les composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.

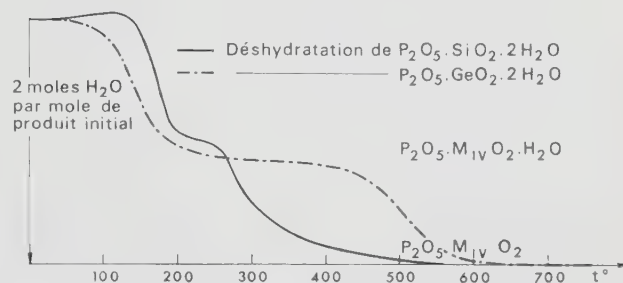


FIG. 4. — Courbes d'analyse thermogravimétrique des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$.

Dans les 2 cas, le même résultat peut être atteint par chauffage isotherme prolongé, à 110° seulement.

Le composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ peut encore être préparé par chauffage à 110° , pendant un mois, de mélanges de silice colloïdale et d'acide phosphorique dont le rapport moléculaire P_2O_5/SiO_2 est supérieur à 1,35. Dans ces conditions, la formation intermédiaire du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ n'a pas été observée.

2^o Composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$. — Les deux composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ sont identifiés par leurs diagrammes X (fig. 5). Leur composition, qui peut être déduite du simple examen des courbes thermogravimétriques des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$, a été vérifiée par l'analyse.

L'attaque par l'acide phosphorique de mélange de silice et de dioxyde de germanium, en proportions quelconques, permet d'obtenir une série continue de cristaux mixtes (fig. 6). L'isomorphisme des deux composés est donc confirmé.

Évolution thermique. — Le composé :



peut être déshydraté (fig. 7) par chauffage isotherme à 180° , à condition qu'il soit parfaitement défini; un excès d'eau ou d'acide H_3PO_4 peut retarder la déshydratation jusqu'à 260° . Cette observation est à rapprocher du fait que la courbe de thermopese du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ indique le départ d'une molécule d'eau à 180° et le passage au produit anhydre à 260° .

Dans tous les cas, il se forme la phase monoclinique de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$.

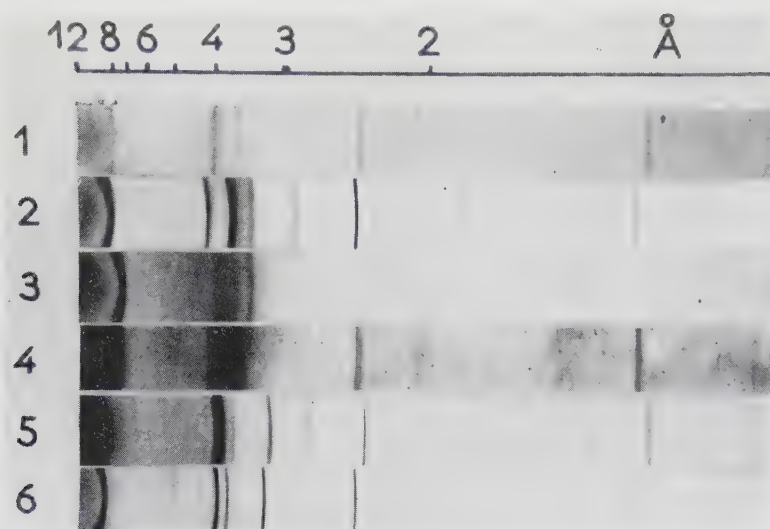


FIG. 5. — Diagrammes X des composés hydratés des systèmes P_2O_5 , SiO_2 , H_2O et P_2O_5 , GeO_2 , H_2O .

1. $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$.
2. $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$.
3. $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.
4. $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.
5. $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$.
6. $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$.

FIG. 6. — Diagrammes X de cristaux mixtes $P_2O_5 \cdot (Si, Ge)O_2 \cdot H_2O$.

1. $P_{25}O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ pur.
2. Cristaux mixtes contenant 20 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.
3. Cristaux mixtes contenant 40 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.
4. Cristaux mixtes contenant 60 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.
5. Cristaux mixtes contenant 80 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.
6. $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ pur.

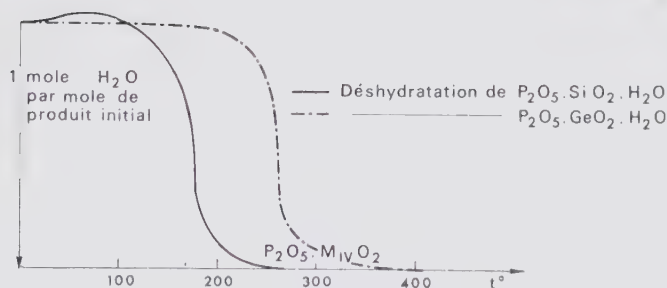
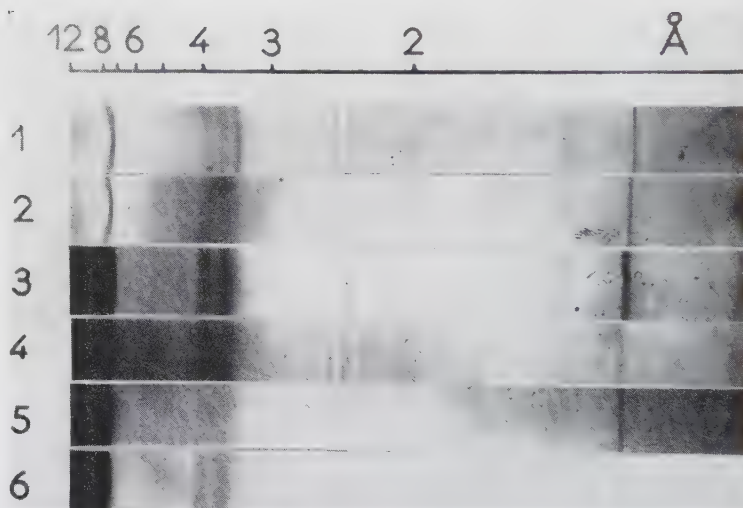


FIG. 7. — Courbes d'analyse thermogravimétrique des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$.

Le composé $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ subit une transformation analogue, mais le produit anhydre obtenu est

toujours constitué par un mélange de deux phases de composition $P_2O_5 \cdot GeO_2$, isomorphes de deux variétés du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$: la variété monoclinique, déjà signalée, et une variété pseudo-hexagonale, qui ne peut être préparée dans les mêmes conditions.

3° Composés $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ et $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$. — Des mélanges de silice colloïdale et d'acide phosphorique dont la teneur en silice est comprise entre 5 p. 100 et 15 p. 100 (*) fournissent, après traitement thermique de plusieurs jours à 200° - 220° , un composé différent de ceux précédemment décrits. Ce composé, très hygroscopique, s'hydrolyse lentement à l'air. Des suspensions de dioxyde de germanium dans l'acide phosphorique donnent, dans les mêmes condi-

(*) Le pourcentage de silice exprime toujours le rapport pondéral SiO_2/H_3PO_4 du mélange initial.

tions, une phase homéomorphe de la précédente, mais beaucoup plus stable. Elle n'est attaquée que très lentement par les acides et les bases concentrées et sa mise

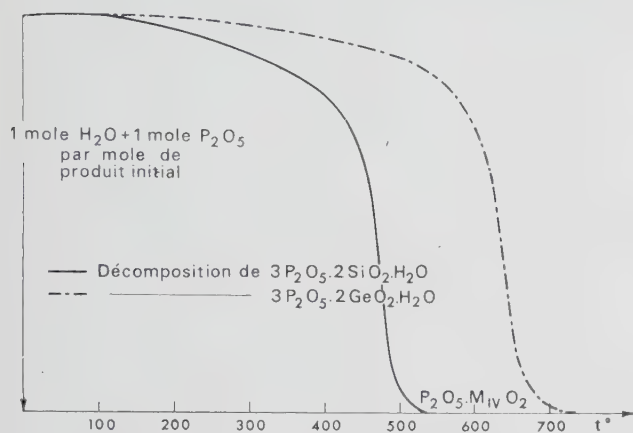


FIG. 8. — Courbes d'analyse thermogravimétrique des composés $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ et $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$.

en solution complète nécessite une fusion alcaline préalable.

Ces deux produits ont, d'après les analyses, les formules : $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ et $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$. Leur décomposition thermique ne s'effectue que très lentement (fig. 8). Jusqu'à 520° pour le composé silicique et 410° pour le composé germanique, on n'observe qu'une perte très faible en eau et en P_2O_5 . Au-dessus de cette température, la pente des courbes de thermopésées s'accroît brusquement. La décomposition est terminée respectivement à 710° et à 520° et le résidu est constitué par les composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monocliniques.

4° Composés d'addition $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cdot x H_2O \cdot y H_3PO_4$ — $1 < x < 2 - y \simeq 2$. — Le chauffage, à des températures voisines de 110° , de mélanges $SiO_2 + H_3PO_4$ riches en acide ne fournit pas immédiatement le composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ bien défini. On obtient d'abord un précipité pâteux, mal cristallisé, qui envahit brusquement toute la masse du bain. Ce précipité peut être débarrassé de l'acide phosphorique qui l'imprègne par séchage sur terre poreuse. On obtient ainsi une poudre dont la composition globale est voisine de $2 P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 4 H_2O$. Cependant, les diagrammes X de ce produit ne présentent que les raies du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$. Il semble donc que chaque mole de ce composé retienne environ 2 moles d'acide H_3PO_4 . Un lavage prolongé à l'alcool puis à l'éther ne permet d'extraire qu'une faible partie de l'acide phosphorique retenu. Le traitement thermique prolongé de ces produits, à 110° , montre qu'il y a transformation progressive du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ en composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; mais les produits intermédiaires contiennent toujours un excès d'acide par rapport à la composition stœchiométrique, aussi longtemps que la transformation en composé monohydraté n'est pas achevée. Ces constatations permettent d'expliquer les formules $2 P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 4 H_2O$; $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$; $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ respectivement attribuées par Schwarz, Hautefeuille et Jary aux précipités obtenus à basse température, à partir de mélanges initiaux très acides.

Le même phénomène n'a pas été observé au cours de la préparation du composé $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$ qui a toujours été obtenu, dès la température de 100° , sous la forme d'un précipité bien défini et cristallisé.

CHAPITRE III

TUDE DES COMPOSÉS $P_2O_5 \cdot SiO_2$ ET $P_2O_5 \cdot GeO_2$

1° Composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$. — Les trois variétés du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$, découvertes par Hautefeuille et Margottet, ont été reproduites et leurs domaines de stabilité établis.

Les divers types de cristaux, précipités à des températures supérieures à 260° , au sein de bains acides très déshydratés et par conséquent visqueux, sont toujours de taille extrêmement réduite; mais l'examen microscopique et le dépouillement des diagrammes X (fig. 12 et 13) permettent de préciser les caractères cristallographiques des différentes espèces.

La première variété cristallise sous forme de plaquettes hexagonales très minces (fig. 9). Cependant, la mesure des distances réticulaires indique que cette variété ne doit pas être rapportée au système hexa-

gonal, mais à un système cristallin de symétrie inférieure. L'examen de nombreuses plaquettes en cours de croissance montre qu'il y a d'abord formation d'un édifice formé de cristaux maclés, probablement orthorhombiques, dont le développement conduit à une forme hexagonale semblable à celle de la tridymite.

La seconde variété cristallise en prismes allongés (fig. 10). La forme des cristaux et leurs propriétés optiques permettent de fixer leur appartenance au système monoclinique.

Enfin la troisième variété, cubique, cristallise en octaèdres souvent modifiés par les faces du cube (fig. 11). La mesure des distances réticulaires montre que le réseau est cubique à faces centrées, le côté de la maille étant : $a_0 = 7,46 \text{ \AA}$.

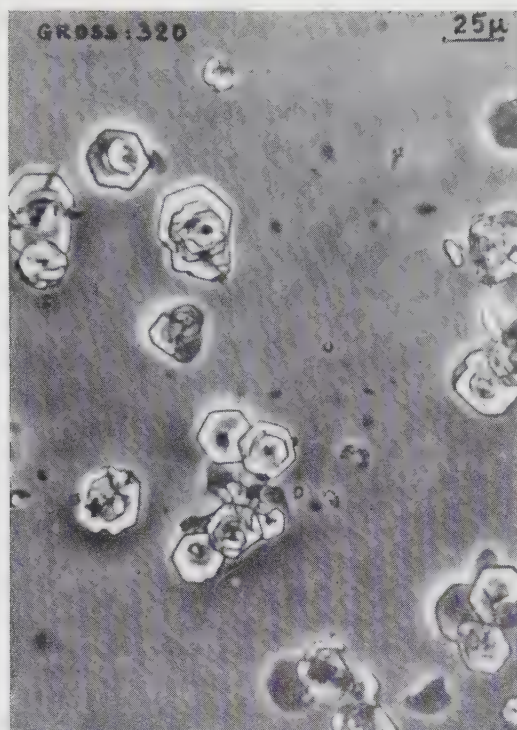


FIG. 9. — $P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudo-hexagonal, cristaux photographés en contraste de phase.

Rappelons que les cristaux des diverses espèces décrites n'ont des formes nettes que s'ils proviennent de solutions de silice dans l'acide phosphorique, dont la teneur en silice est inférieure à 3 p. 100.

En fait, les mêmes variétés peuvent être également préparées par chauffage de mélanges initiaux bien plus riches en SiO_2 , obtenus par déshydratation au-dessous de 100° de solutions de silice colloïdale préalablement additionnées d'acide phosphorique. Dans ces conditions, la cristallisation s'effectue à partir d'un gel et le produit ne présente plus de faces cristallines distinctes.

Pratiquement, la préparation de phases pures de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$ nécessite des mélanges initiaux dont le rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ est supérieur à 1,35.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé (cf. chap. II, § 2) la déshydratation du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ conduit toujours à la variété $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique. Ce fait explique que la variété pseudo-hexagonale d'Hautefeuille et Margottet n'ait été obtenue qu'exceptionnellement par Jary; aussi avons-nous légèrement modifié le mode opératoire utilisé par cet auteur. La déshydratation sous vide, à des températures de l'ordre de 60°, des mélanges de silice colloïdale et d'acide phosphorique, empêche la formation de tout germe de $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ dont la présence modifie l'évo-

GROSS.: x 800

10μ

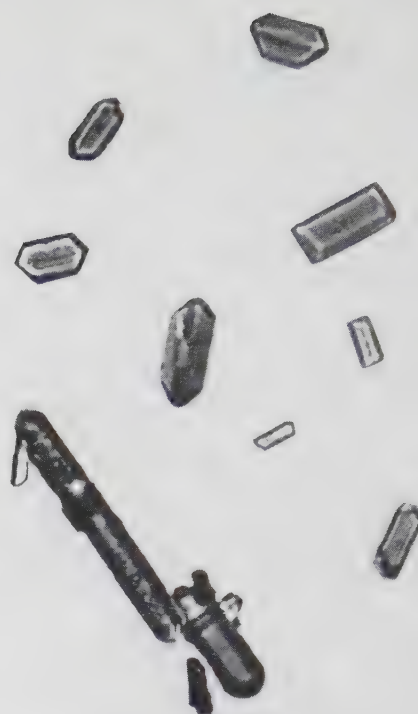


FIG. 10. — $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique.

GROSS.: x 800

10μ



FIG. 11. — $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique.

lution thermique des produits initiaux. Le traitement thermique brutal de mélanges secs et parfaitement amorphes titrant de ε à 22 p. 100 de SiO_2 montre que la variété pseudo-hexagonale est obtenue entre 360° et 700° . Cette phase peut être obtenue dès 260° , mais elle est alors souillée de la variété $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique, due à la formation intermédiaire, puis à la déshydratation d'un peu de $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

On constate d'autre part que la variété d'apparence hexagonale se transforme irréversiblement, par chauffage prolongé, dès sa température de formation, en la variété monoclinique. Cette transformation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée et, au-dessus de 700° , la variété monoclinique seule est observée.

La phase $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique constitue l'étape ultime de l'évolution thermique des composés préparés à basse température; elle apparaît à une température qui croît avec la teneur en silice du milieu réactionnel qui lui donne naissance: 800° environ pour les mélanges titrant environ 1 p. 100 de SiO_2 , $1\ 000^\circ$ pour les mélanges dont le rapport moléculaire $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ est voisin de 1,35,

soit 22 p. 100 de SiO_2 . Le produit obtenu dans ces conditions est toujours souillé de $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique, dont la proportion dans le mélange tend à décroître par chauffage à température élevée.

À $1\ 290^\circ$, les mélanges de phases de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$ fondent et donnent un verre qui cristallise par simple trempe à l'air. L'examen des diagrammes X montrent que le produit recristallisé est uniquement constitué par la variété cubique pure. Nous avons vérifié que la fusion à $1\ 290^\circ$ n'entraîne pas de modification notable de la composition du produit, pourvu que le chauffage ne soit pas trop prolongé. La volatilisation d'une proportion importante du P_2O_5 n'est obtenue à cette température qu'après un traitement thermique de plusieurs heures et le résidu constitue alors un verre amorphe, riche en silice.

2° Les composés $P_2O_5 \cdot GeO_2$. — Le traitement thermique de mélanges de dioxydes de germanium et d'acide phosphorique dont le rapport moléculaire $\frac{P_2O_5}{Ge_2O}$ est supérieur à 1 permet d'obtenir trois phases de compositions $P_2O_5 \cdot GeO_2$, isomorphes des produits siliciques de composition analogue (fig. 12 et 13) mais

FIG. 12. — Diagrammes X des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$.

1. $P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudo-hexagonal.
2. $P_2O_5 \cdot GeO_2$ pseudo-hexagonal.
3. $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique.
4. $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique.

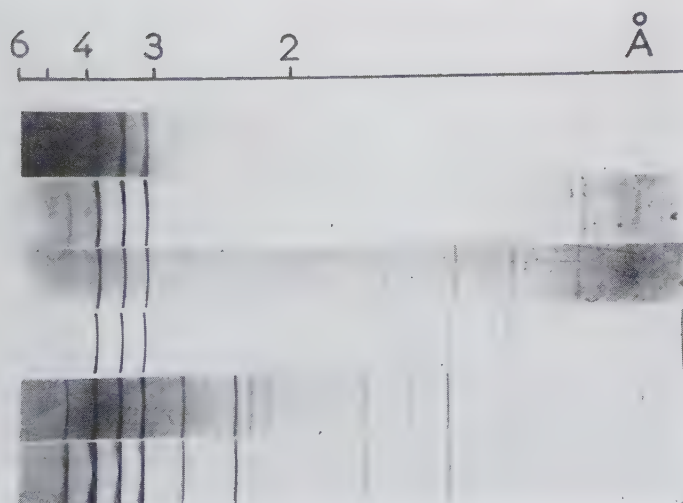
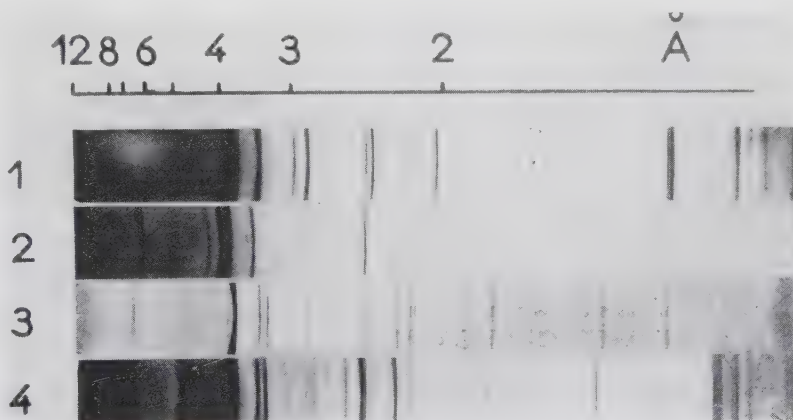


FIG. 13. — Diagrammes X de cristaux mixtes $P_2O_5 \cdot (Si, Ge)O_2$ cubiques.

1. $P_2O_5 - SiO_2$ cubique pur.
2. Cristaux mixtes contenant 20 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2$.
3. Cristaux mixtes contenant 40 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2$.
4. Cristaux mixtes contenant 60 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2$.
5. Cristaux mixtes contenant 80 p. 100 en moles de $P_2O_5 \cdot GeO_2$.
6. $P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique pur.

les limites de stabilité de chacune de ces phases paraissent beaucoup moins précises que dans le cas de silicium.

Le $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique, obtenu par déshydratation des composés du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$ préparés à basse température est toujours souillé de la variété $P_2O_5 \cdot GeO_2$ pseudo-hexagonale. Cette dernière phase semble d'ailleurs plus stable que la variété silicique homologue puisqu'un recuit prolongé à une température voisine de 1000° ne suffit pas à la transformer complètement en la variété monoclinique. En conséquence, des traitements thermiques brutaux effectués à moins de 500° ou au-dessus de cette température permettent de préparer respectivement des produits riches en la variété pseudo-hexagonale ou en la variété monoclinique ; mais l'obtention de phases pures est très exceptionnelle.

La phase cubique de composition $P_2O_5 \cdot GeO_2$ est préparée par transformation irréversible, à haute température, des autres phases de même composition. Un chauffage à 1300° ne suffit pas à la fondre mais permet néanmoins de l'obtenir pure.

Le réseau de ce composé est également cubique à faces centrées et le côté de la maille calculé par Burdese et Borlera est : $a_0 = 7,52 \text{ \AA}$.

3° Cristaux mixtes $P_2O_5 \cdot (Si, Ge)O_2$ cubiques.

— Un chauffage rapide à température supérieure à 800° des cristaux mixtes $P_2O_5 \cdot (Si, Ge)O_2 \cdot H_2O$ ne permet pas la préparation de solutions solides $P_2O_5 \cdot (Si, Ge)O_2$ pseudo-hexagonales ou monocliniques. En revanche, nous avons obtenu très facilement une série de solutions solides de structure cubique (fig. 13).

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES COMPOSÉS $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ ET $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$

1° **Préparation.** — Le traitement thermique des mélanges de silice colloïdale et d'acide phosphorique dont le rapport moléculaire $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ est inférieur à 1,35, fournit, outre les variétés de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$ précédemment décrites, le composé de formule $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ découvert par Boullé et Jary. Ce composé est obtenu pur, dès 110° , par cuisson prolongée de mélanges initiaux de composition stœchiométrique ($\frac{P_2O_5}{SiO_2} = 0,66$). Selon Gerrard et Jeacocke, on peut également le préparer, à basse température, par réaction entre le tétrachlorure de silicium et le triéthylorthophosphate en proportions convenables ; ou encore par hydrolyse, à 800° et en courant de vapeur d'eau, du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique. Cette dernière méthode est la seule qui puisse être appliquée à la préparation, à partir de $GeCl_4$, du composé $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$, isomorphe du précédent. En effet, les mélanges $3 GeO_2 + 4 H_3PO_4$ aussi bien que les mélanges $3 GeCl_4 + 4 (C_2H_5)_3PO_4$ ne fournissent, quels que soient les traitements auxquels on les soumet, qu'un mélange de phases de composition $P_2O_5 \cdot GeO_2$ souillé de dioxyde de germanium non attaqué.

2° **Identification des composés obtenus.** — Les produits $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ se présentent sous l'aspect de petits disques aplatis (fig. 14), très biréfringents. Leurs diagrammes de poudre sont très nets (fig. 15), mais ne permettent pas de définir le système cristallin auquel ils appartiennent.

L'analyse chimique du composé silicique permet de fixer le rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2}$ à une valeur voisine de 0,66,

mais la présence éventuelle de silice amorphe non combinée peut fausser les résultats. Ceux-ci peuvent être contrôlés à l'aide de la technique préconisée par Boullé

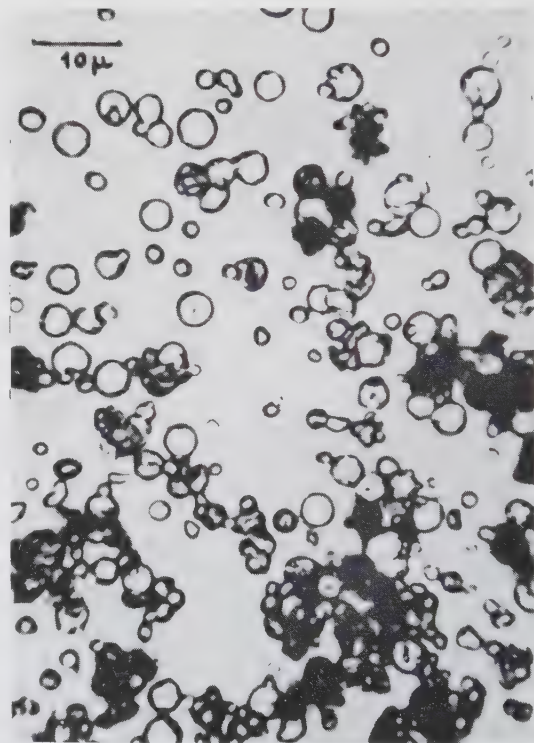
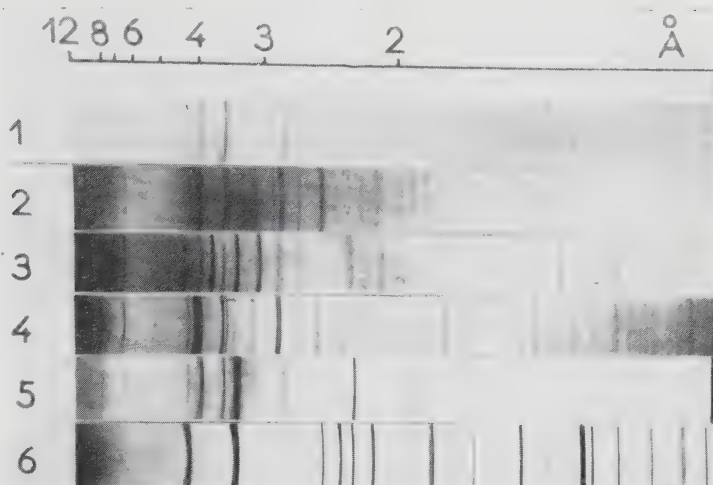


FIG. 14.
Cristaux du composé $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$.

FIG. 15. — Diagrammes X des composés $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$, $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ et de leurs cristaux mixtes.

1. $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ pur.
- 2, 3, 4. Cristaux mixtes contenant respectivement 40, 60, 80 p. 100 en moles de $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$.
5. $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$, souillé de GeO_2 et de $P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique.
6. GeO_2 pur.



et Jary, fondée sur l'emploi des diagrammes X de poudres réalisées avec un étalon interne ⁽⁸⁾.

Les essais thermiques effectués sur le composé $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ montrent que ce produit fond vers 1120° . La fusion ne s'accompagne d'aucune perte notable de P_2O_5 si le chauffage est suffisamment bref. Au refroidissement, le produit se solidifie en un verre amorphe. La recristallisation n'est pas immédiate et nécessite un recuit prolongé en courant de vapeur d'eau, à des températures comprises entre 600° et 800° . Les diagrammes X ne présentent toujours que les raies du composé $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$.

Un chauffage prolongé, à haute température, entraîne rapidement la volatilisation d'une partie du P_2O_5 . Le résidu est alors formé d'un mélange de $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et de cristobalite.

Le même résultat est obtenu en utilisant des mélanges initiaux dont la teneur en silice dépasse 46 p. 100 (rapport $\frac{P_2O_5}{SiO_2} < 0,66$). Les traitements thermiques effectués aux basses températures fournissent un mélange de $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et silice amorphe. Un chauffage au-dessus de 500° provoque la cristallisation de la silice sous forme de cristobalite.

En aucun cas nous n'avons obtenu d'autres composés, tels que $P_2O_5 \cdot 2 SiO_2$ ou $P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$, dont l'existence avait été envisagée par Nielsen ⁽⁹⁾.

Le composé $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ jouit des mêmes propriétés que le composé silicique homologue. Sa préparation, par hydrolyse du $P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique fournit le plus souvent des produits souillés de GeO_2 qui ne peut être enlevé que difficilement par lavage à la soude.

3° Cristaux mixtes $2 P_2O_5 \cdot 3 (Si, Ge)O_2$. — Une série de cristaux mixtes a pu être préparée par hydrolyse des solutions solides cubiques de composition $P_2O_5 - (Si, Ge)O_2$. L'isomorphisme des composés $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ est donc confirmé.

Conclusions. — Nos résultats ont permis de préciser le nombre et les propriétés des phases cristallisées du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$. Outre les produits de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ déjà connus, nous avons constaté l'existence de deux composés hydratés :



L'étude des mélanges $SiO_2 + H_3PO_4$ riches en silice n'a permis de retrouver qu'un seul composé de formule $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$.

Nous avons rassemblé dans les figures 16, 17 et 18 les principaux résultats relatifs à la stabilité thermique et aux relations de phases de tous ces composés.

L'étude simultanée du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$ a révélé l'existence de sept phases cristallisées présen-

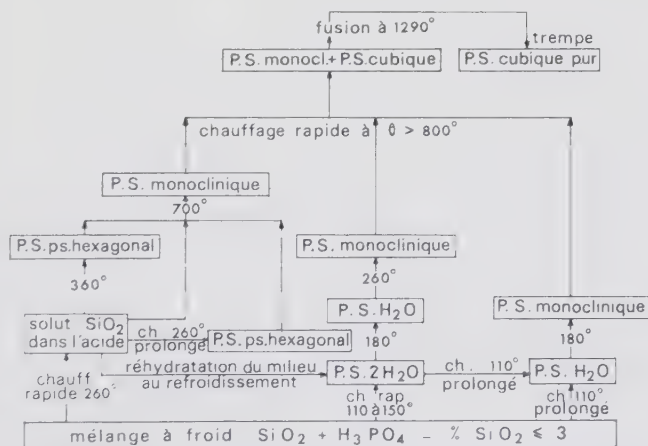


FIG. 16. — Relations de phases entre les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ obtenus selon la méthode de préparation d'Hautefeuille et Margottet.

Pour alléger les figures 16, 17 et 18 nous avons noté P pour P_2O_5 et S pour SiO_2 .

tant une évidente analogie de structure avec les diverses phases du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$. Les produits siliciques et germaniques sont préparés dans des conditions semblables et possèdent le plus souvent des propriétés identiques. Nous avons vérifié par l'analyse la similitude de composition entre les termes de chaque paire de produits homéomorphes.

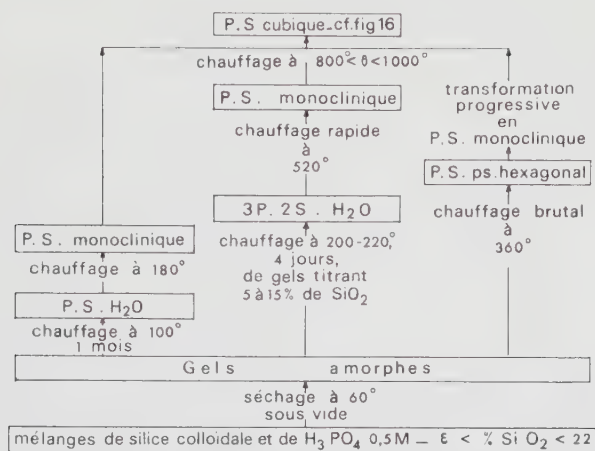


FIG. 17. — Relations de phases entre les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$, obtenus selon la méthode Boullé et Jary modifiée (domaine acide).

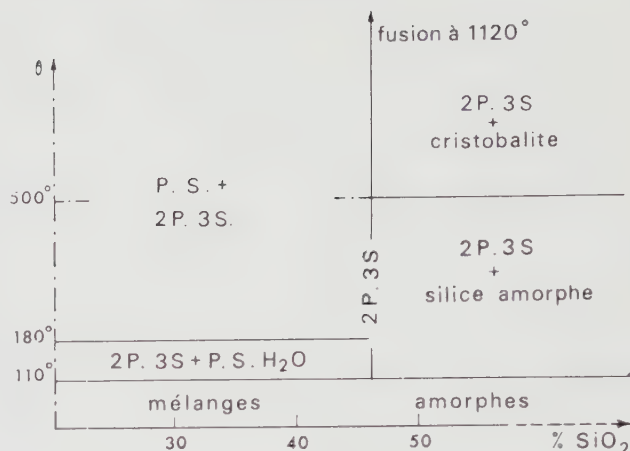


FIG. 18. — Relations de phases entre les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ dans le domaine riche en silice.

On peut donc admettre qu'à chaque composé silicique correspond un composé germanique isomorphe.

Enfin, l'existence de cristaux mixtes n'a pas été constatée dans tous les cas, mais elle s'est révélée effective chaque fois que les domaines de stabilité des deux composants chevauchent.

Annexe

Distances réticulaires.

$P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$		$P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$		$P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$		$P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$	
d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
8,02	F	8,06	TF	7,36	F	7,41	F
6,55	f	—	—	—	—	4,35	—
4,00	M	4,13	M	4,06	f	4,14	f
3,93	M	4,08	Mf	3,70	f	3,72	tf
3,54	F	3,67	TF	—	f	3,50	f
3,28	tf	3,39	f	3,42	MF	3,43	Mf
2,81	f	2,89	Mf	2,43	Mf	2,48	tf
2,68	f	2,76	tf	2,34	Mf	2,39	f
2,35	Mf	2,39	TF	2,31	f	2,36	f
2,27	tf	2,29	Mf	2,23	ttf	2,28	tf
2,20	ttf	2,26	tf	—	—	2,16	tf
2,02	tf	2,05	f	2,02	f	2,03	tf
1,981	tf	2,00	f	1,70	ttf	1,74	ttf
—	—	1,844	f	1,53	tf bande	1,57	tf
1,668	ttf	1,816	tf	1,47	large, floue	1,52	tf
1,602	ttf	1,686	ttf	1,35	Mf large	1,375	f
1,537	ttf	1,633	ttf	1,17	f large	1,194	tf
1,506	ttf	1,505	tf	—	—	—	—
1,493	ttf	1,538	f	—	—	—	—
1,431	f	1,511	tf	—	—	—	—
—	—	1,461	f	—	—	—	—

$2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SiO}_2$		$2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{GeO}_2$	
d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
8,08	M	8,32	MF
6,51	F	6,70	F
5,86	f	6,05	Mf
3,97	M	4,13	M
3,91	M	4,04	M
3,52	TF	3,60	F
3,36	f	3,33	TF
3,05	ttf	—	—
2,79	M	2,87	M
2,76	M	2,84	M
2,65	ttf	2,72	tf
2,55	f	2,60	f
2,51	f	2,55	f
2,36	f	2,41	tf
2,26	tf	2,31	tf
2,24	tf	2,28	f
2,19	tf	2,26	ttf
2,18	ttf	2,22	ttf
2,07	tf	2,10	f
2,04	f	2,07	f
1,971	Mf	2,00	f
1,906	ttf	1,945	tf
1,884	ttf	1,913	tf
1,865	tf	1,895	f
1,833	ttf	—	—
1,801	ttf	1,839	ttf
1,761	Mf	1,800	f
1,660	tf	1,689	ttf

$3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$3 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{GeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
8,47	M	8,59	M
4,18	f	4,25	f
3,88	F	3,94	F
3,70	f	3,77	f
3,17	MF	3,22	M
2,78	Mf	2,82	ttf
2,70	ttf	2,75	ttf
2,49	f	2,53	f
2,35	MF	2,41	Mf
2,26	Mf	2,30	f
2,20	ttf	2,24	tf
2,14	tf	2,18	tf
2,05	f	2,09	tf
1,887	ttf	1,918	ttf
1,799	tf	1,820	tf
1,771	f	1,801	tf
1,746	tf	1,774	tf
1,528	f	1,554	tf
1,475	Mf	1,496	tf
1,366	f	1,387	f
1,357	f	1,379	f
1,341	tf	1,363	tf
—	—	1,332	ttf
1,205	tf	1,220	tf
1,179	tf	1,198	tf
—	—	1,186	tf
—	—	1,162	tf
1,128	tf	1,146	tf
—	—	1,122	tf

Distances réticulaires.

Distances réticulaires.

$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ pseudo-hexagonal		$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{GeO}_2$ pseudo-hexagonal	
d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
5,96	f	6,08	f floue
3,87	TF	3,91	F
3,71	f	3,76	Mf floue
3,64	f	—	—
3,37	M	3,41	MF
2,96	tf	—	—
2,84	f	2,89	tf
2,67	tf	2,73	ttf
2,40	tf	2,44	f
2,36	Mf	2,38	F
2,31	Mf	2,34	tf
2,04	tf	2,05	ttf
2,02	f	2,03	ttf
1,930	tf	1,96	f
—	—	1,877	tf
1,681	tf	1,707	tf
1,544	f	1,564	ttf
1,531	Mf	1,553	tf
—	f	1,540	tf
1,493	ttf	1,514	f
1,370	tf	1,390	ttf
1,361	F	1,381	MF
1,335	ttf	1,345	f
1,311	ttf	—	—
1,178	Mf	1,195	f
1,127	Mf	1,139	tf
1,113	f	—	—

$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ monoclinique		$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{GeO}_2$ monoclinique	
d (Å)	Intensité	d (Å)	Intensité
6,52	M	6,66	M
4,75	f	4,86	Mf
3,99	f	4,11	tf
3,86	tf	3,98	tf
3,82	tf	—	—
3,80	tf	3,93	tf
3,72	TF	3,77	TF
3,70	f	3,75	Mf
3,56	tf	3,65	tf
3,34	F	3,42	MF
3,32	f	3,39	tf
3,24	F	3,32	MF
—	—	3,20	f
3,04	tf	3,11	f
3,00	ttf	3,04	ttf
2,88	tf	2,97	tf
2,84	f	2,93	tf
2,83	f	2,90	Mf
2,81	ttf	2,88	ttf
—	—	2,83	f
2,51	tf	2,56	tf
2,40	ttf	2,46	ttf
2,38	ttf	2,45	tf
2,37	ttf	2,43	f
2,35	ttf	—	—
2,34	ttf	2,38	f
2,29	ttf	2,35	tf
2,26	ttf	2,29	ttf
2,20	f	2,25	Mf
2,16	f	—	—
2,14	Mf	2,19	f
2,12	tf	2,16	f
2,09	tf	2,14	f
2,06	ttf	2,08	tf
1,98	ttf	2,06	ttf

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA NATURE CHIMIQUE DES COMPOSÉS DES SYSTÈMES



Introduction

L'intérêt essentiel de la connaissance des composés du système $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ concerne le rôle du silicium dans la structure. La détermination de la nature de ces produits implique la résolution du problème suivant : Dans quelle mesure doit-on ou non considérer le silicium comme cation ? Différentes hypothèses, basées pour la plupart sur les propriétés chimiques des composés obtenus, ont été émises à ce sujet, mais elles s'appliquent le plus souvent à l'une ou l'autre phase du système, et aucune étude générale n'a été effectuée.

1° Travaux antérieurs. — Hüttner ⁽¹⁾ admet l'existence de phosphates de silicyle ou d'oxydes doubles, en considération de l'instabilité des composés de formule $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ et de leur hydrolyse relativement facile. Schwarz ⁽²⁾ considère le composé hydraté $2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, obtenu à basse température, comme un hétéropolyacide de formule $\text{H}_8[\text{Si}(\text{PO}_4)_4]$, capable de donner un sel de sodium $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{PO}_4)_4]$. Cependant, les arguments purement chimiques fournis par ces auteurs laissent à leurs assertions un caractère hypothétique. Selon Boullé et Jary ⁽³⁾ il pourrait s'agir de véritables phosphates de silicium, en raison des faits suivants :

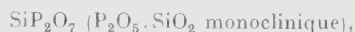
— Le composé $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ monoclinique attaqué par le nitrate d'argent fondu donne le pyrophosphate d'argent.

— Les composés $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SiO}_2$ attaqués dans les mêmes conditions donnent l'orthophosphate d'argent.

Rien d'équivalent n'a été tenté sur les variétés pseudo-hexagonale et cubique de $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$.

Il existerait donc :

au moins un pyrophosphate de silicium :



— un orthophosphate disilicique :



— un orthophosphate trisilicique :



Les arguments d'ordre chimique fournis par Boullé et Jary sont les plus sérieux qui aient été proposés, mais l'obtention d'ortho- ou de pyrophosphate d'argent ne prouve pas absolument l'existence antérieure d'ortho- ou de pyrophosphate de silicium. Les rayons X n'ont pas, non plus, résolu entièrement le problème : les dimensions des cristaux sont trop faibles pour que l'on puisse obtenir des diagrammes de cristal tournant. Les diagrammes de poudre sont bien définis, mais correspondent à des systèmes cristallins de basse symétrie. La structure d'un seul de ces composés — $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ cubique — a été établie par Lévi et Peyronel ⁽⁴⁾ dans le cadre d'une étude consacrée à une famille de pyrophosphates cubiques isomorphes de $\text{Me}_{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, avec $\text{Me}_{\text{IV}} = \text{Si, Ti, Zr, Sn, Hf, U}$. Même dans ce dernier cas, la nature des liaisons du silicium n'est pas pour autant élucidée. Actuellement le problème reste donc posé et l'on peut aussi bien admettre l'existence de véritables phosphates que celles d'« oxydes doubles », comme le font Steger et Leukroth ⁽⁵⁾ en conclusion d'une étude par spectroscopie moléculaire.

2° Remarques préliminaires. — Les résultats que nous avons exposés au cours de la Première Partie ne peuvent fournir de réponse à une telle question. Cependant au cours de l'étude des conditions de formation des composés étudiés et de leurs propriétés nous avons noté les faits suivants, qui permettent d'orienter les recherches :

— La mise en solution de 3 p. 100 de silice dans l'acide phosphorique chauffé à 260° donne un liquide homogène. Cette solution, portée à température plus élevée, continue à perdre de l'eau, et vers 360°, laisse déposer la variété pseudo-hexagonale du composé $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$.

— Divers auteurs signalent que l'attaque de la silice par l'acide phosphorique débute à 150° et même à 110° d'après Jary ⁽⁶⁾. Ce dernier auteur signale également que l'acide chauffé longuement à 260° ne dissout pratiquement plus de silice.

— Enfin, les essais thermogravimétriques montrent

⁽¹⁾ HÜTTNER, *Z. Anorg. Chem.*, 1908, **59**, 216.

⁽²⁾ R. SCHWARZ, *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **176**, 236.

⁽³⁾ A. BOULLÉ et R. JARY, *C. R.*, 1953, **237**, 161 et 328.

⁽⁴⁾ G. R. LÉVI et G. PEYRONEL, *Z. für Kristall.*, 1935, **92**, 190 ; 1936, **94**, 311.

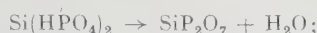
⁽⁵⁾ STEGER et LEUKROTH, *Z. Anorg. Allgem. chem.*, 1960, **303**, 169.

⁽⁶⁾ R. JARY, *Thèse Paris*, 1954.

que les composés obtenus à basse température se déshydratent à 180° pour donner un produit $P_2O_5 \cdot SiO_2$. La déshydratation est retardée jusqu'à 260° , chaque fois que les produits initiaux contiennent un excès d'eau ou d'acide phosphorique.

Ces observations suggèrent :

1° que la température de 180° pourrait correspondre à la transformation d'orthophosphates en pyrophosphates suivant la réaction :



2° que le degré d'hydratation de l'acide joue un rôle prépondérant dans le processus de mise en solution de la silice ;

3° que la température de 260° correspond à un état particulier du mélange acide.

Ces quelques remarques nous ont amené à mettre en œuvre diverses techniques de recherches. Les résultats obtenus feront l'objet des chapitres suivants :

I. — Attaque des composés du système :



par le nitrate d'argent.

II. — Étude du processus d'attaque de la silice par l'acide phosphorique.

III. — Chromatographie sur papier.

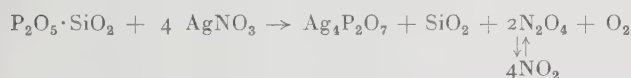
IV. — Spectroscopie infrarouge appliquée à l'étude de la nature chimique des composés des systèmes :



CHAPITRE PREMIER

ATTAQUE DES COMPOSÉS DU SYSTÈME $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ PAR LE NITRATE D'ARGENT

La technique d'attaque par le nitrate d'argent utilisé par Boullé et Jary ⁽³⁾ a été appliquée à l'ensemble des composés siliciques étudiés. Les produits de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$ sont intimement mélangés à une quantité légèrement excédentaire de nitrate d'argent, en admettant que l'attaque s'effectue suivant la réaction :



Nous rappellerons que dans les conditions de l'essai, on n'observe pas de formation de silicate d'argent.

Les mélanges sont portés à 230° , c'est-à-dire légèrement au-dessus du point de fusion de $AgNO_3$, et maintenus à cette température jusqu'à cessation complète du dégagement de vapeurs nitreuses. L'expérience montre que la facilité d'attaque par le nitrate d'argent des composés de formule $P_2O_5 \cdot SiO_2$ dépend de la température de préparation de ces produits. L'examen des diagrammes X des produits de réaction, débarrassés de l'excès de nitrate d'argent, révèle que la variété $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique, obtenue à température relativement basse par déshydratation du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, est presque complètement attaquée. La même variété, préparée au-dessus de 700° , ne l'est que partiellement. Il en est de même de la variété $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique. Dans tous les cas, le composé argentique finalement obtenu est le pyrophosphate $Ag_4P_2O_7$.

Cependant, l'attaque de la variété pseudo-hexagonale, qui possède également la composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$, a fourni très fréquemment un mélange d'ortho- et de pyrophosphate d'argent. Il semble donc que l'attaque

des composés siliciques par le nitrate d'argent fondu puisse s'accompagner d'une dégradation des produits essayés. Par conséquent, il est possible que la formation d'un composé argentique déterminé ne permette pas toujours de préciser la nature de l'anion du composé initial. De plus, les composés hydratés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et d'une manière générale, tous les composés préparés au-dessous de 200° ne peuvent subir un tel traitement sans se transformer. C'est pourquoi nous avons essayé d'effectuer l'attaque avec le nitrate d'argent en poudre, à température ordinaire.

Dans ces conditions, toutes les variétés obtenues à basse température, soit : $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$; $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$; $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$, sont très facilement attaquées. L'orthophosphate d'argent, facilement identifiable par sa coloration jaune, apparaît immédiatement, par simple broyage au mortier. Les diagrammes X montrent qu'il suffit d'un recuit d'une heure à température inférieure à 100° pour obtenir la transformation complète en Ag_3PO_4 . Les composés siliciques préparés au-dessus de 260° , ne réagissent pas immédiatement sur le nitrate d'argent. L'attaque ne peut être obtenue qu'en comprimant longuement les mélanges, à des pressions de l'ordre de 300 kg/cm^2 . La réaction n'est jamais complète même après recuit prolongé à 100° mais dans presque tous les cas, la présence de pyrophosphate d'argent a pu être décelée dans les produits finaux. Seul, le composé $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ ne semble pas attaqué.

En résumé, l'attaque par le nitrate d'argent des composés préparés au-dessous de 260° donne l'orthophosphate d'argent ; celle des composés préparés à température plus élevée fournit le pyrophosphate d'argent,

CHAPITRE II

ÉTUDE DU PROCESSUS D'ATTAQUE DE LA SILICE PAR L'ACIDE PHOSPHORIQUE

1° Essais préliminaires. — Les travaux de Jary ont montré que la silice est pratiquement insoluble dans l'acide phosphorique cuit longuement à 260°, donc riche en acides condensés. Nous avons vérifié ce fait et nous avons constaté d'autre part, que l'acide orthophosphorique seul est incapable d'attaquer la silice.

— En effet, des mélanges de silice (aérosil) et d'acide phosphorique RP titrant 85 p. 100 d' H_3PO_4 ont été traités à différentes températures comprises entre 110° et 180°, en tubes scellés ou en autoclave. Ainsi, la composition globale du milieu réactionnel, dont la teneur en SiO_2 est au maximum de 3 p. 100, a été maintenue constante. Dans tous les cas nous avons observé un gonflement de la silice. La viscosité des mélanges augmente considérablement et le contenu des tubes prend l'aspect d'une masse gélatineuse homogène, sans que l'on puisse mettre en évidence une véritable attaque.

— Des mélanges de silice et d'acide orthophosphorique, abandonnés quelques jours à température ordinaire, en atmosphère sèche, donnent les mêmes résultats. Les gels obtenus, déshydratés sous vide à des températures de l'ordre de 60°, atteignent des teneurs en eau voisines de la composition de l'acide orthophosphorique anhydre, sans qu'aucun composé cristallisé ne précipite.

En réalité, il y aurait réaction entre H_3PO_4 et SiO_2 , mais la précipitation d'un composé défini serait empêchée par la présence d'eau libre dans l'acide initial et la formation d'eau au cours même de la réaction. En effet, il suffit d'ajouter à l'acide H_3PO_4 , des quantités convenables d'acide sulfurique concentré, qui fixe l'eau et n'agit pas sur la silice dans ces conditions, pour obtenir la précipitation d'un composé cristallisé. Il s'agit dans ce cas du composé $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ces différents essais montrent que la silice ne peut être attaquée par des bains d'acide phosphorique de composition globale $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Or, nous rappellerons que la déshydratation de l'acide commercial ne peut être poursuivie jusqu'à cette composition, sans qu'il apparaisse de l'acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Les travaux de Van Wazer (7) montrent en effet que les bains d'acide orthophosphorique pur contiennent au maximum 68,8 p. 100 de P_2O_5 , correspondant à une composition globale $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3,6 \text{H}_2\text{O}$. D'autre part, un mélange de composition $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ contient déjà 12,7 p. 100 d'acide pyrophosphorique. La mise en solution de la silice par l'acide phosphorique, obtenue par Haute-

feuille et Margottet à des températures supérieures à 110°, et particulièrement à 260°, semble donc liée à la présence dans le bain d'attaque de fortes proportions d'acide pyrophosphorique qui agirait, au moins aux basses températures, comme déshydratant.

2° Préparation de mélanges d'acide ortho- et pyrophosphoriques. — Selon Van Wazer, l'équilibre des acides phosphoriques ortho-, pyro- et condensés est indépendant de la température et dépend uniquement du rapport $\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{H}_2\text{O}}$. Les courbes de la figure 19

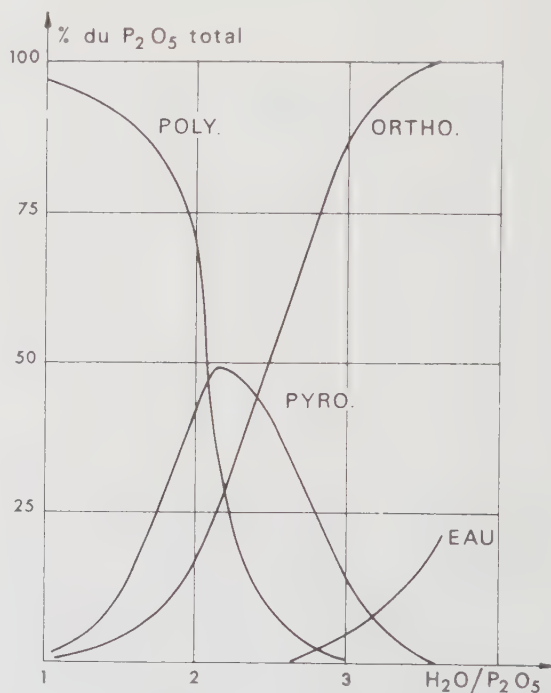


FIG. 19. — Composition des mélanges d'acides phosphoriques en fonction de leur teneur en eau, d'après J. R. Van Wazer.

établies d'après les données fournies par cet auteur montrent que la teneur en acide $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ des bains phosphoriques déshydratés passe par un maximum. Ainsi, un mélange de composition globale $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ne contient que 59 p. 100 (47 p. 100 du P_2O_5) d'acide pyrophosphorique, à côté d'une forte proportion d'acides plus condensés. Il est donc théoriquement impossible de préparer des mélanges d'assez forte teneur en acide pyrophosphorique, exempts d'acides de longue

(7) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds*, 1958, 1, Interscience, Publishers, New York.

chaîne. Cependant, en déshydratant très rapidement l'acide orthophosphorique par chauffage brutal, on peut éviter d'atteindre l'équilibre indiqué par Van Wazer. L'acide commercial, chauffé sur bec Mecker dans une capsule de platine, bout dès 150° . Le départ d'eau s'effectue de plus en plus rapidement à mesure que la température s'élève, atteint son maximum à 180° et se poursuit ensuite plus calmement. Les meilleures conditions correspondent à un chauffage de l'acide à 260° , pendant quelques instants seulement. Le dosage potentiométrique, effectué après dissolution dans l'eau glacée d'échantillons du mélange acide ainsi préparé, montre que l'on obtient des mélanges d'acides ortho- et pyrophosphoriques pouvant contenir jusqu'à 55 p. 100 du P_2O_5 sous forme d'acide $H_4P_2O_7$ et seulement des traces d'acides polyphosphoriques. L'évolution de ces mélanges en fonction du temps montre qu'il n'y a pas de retour vers un état d'équilibre avec formation d'acides condensés. La seule transformation observée est une hydrolyse entraînant la rétrogradation d'une partie de l'acide pyrophosphorique à l'état d'acide orthophosphorique.

Nous avons conclu de cette série d'essais que la température de 260° était la plus favorable à la préparation des mélanges riches en acide pyrophosphorique. La déshydratation à température inférieure nécessite des temps de cuisson prolongés qui favorisent l'établissement d'un équilibre des acides ortho-, pyro-, polyphosphoriques. Un traitement thermique, effectué au-delà de 280° , entraîne un départ d'eau important, qui provoque également une augmentation du pourcentage d'acides de longue chaîne.

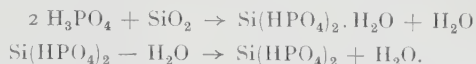
D'autre part, la température de 260° semble la plus favorable à la mise en solution de la silice, l'attaque de SiO_2 , possible dès 150° , ne donnant pas une solution limpide et relativement concentrée qu'à 260° .

3° Mise en solution de la silice dans les mélanges d'acides ortho- et pyrophosphoriques. — a) *Attaque au-dessous de 180° .* — Les mélanges acides préparés à 260° sont refroidis et dosés. Les additions de silice sont effectuées à froid. L'attaque aux basses températures se fait lentement, les essais sont donc poursuivis en tubes scellés pour conserver la composition initiale du mélange. Pour chaque groupe d'essais, une série de tubes contenant des portions égales du mélange acide initial et des quantités croissantes de silice est placée à l'étuve, à des températures comprises entre 110° et 180° . Après quelques jours de chauffage, les tubes sont refroidis et ouverts.

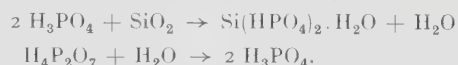
L'attaque de la silice donne d'abord le composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$ mal cristallisé, très hydrolysable, retenant l'excès d'acide; un chauffage prolongé à la même température fournit un produit beaucoup mieux cristallisé qui peut être séparé du milieu réactionnel par lavage au méthanol; son diagramme X

est celui du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, considéré par Jary comme l'orthophosphate disilicique $Si(HPO_4)_2$.

On peut donc imaginer que l'attaque s'effectue selon les réactions :



L'analyse potentiométrique effectuée sur le filtrat acide ne permet pas de vérifier cette hypothèse en mettant en évidence une consommation d'acide orthophosphorique, car l'eau formée au cours de la réaction d'attaque de la silice peut provoquer une hydrolyse de l'acide pyrophosphorique, régénérant ainsi l'acide orthophosphorique éventuellement consommé. Nous avons cependant construit la courbe théorique d'évolution du mélange acide en fonction des quantités de silice ajoutées en admettant la superposition des deux réactions d'attaque et d'hydrolyse :



La figure 20 montre que les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées.

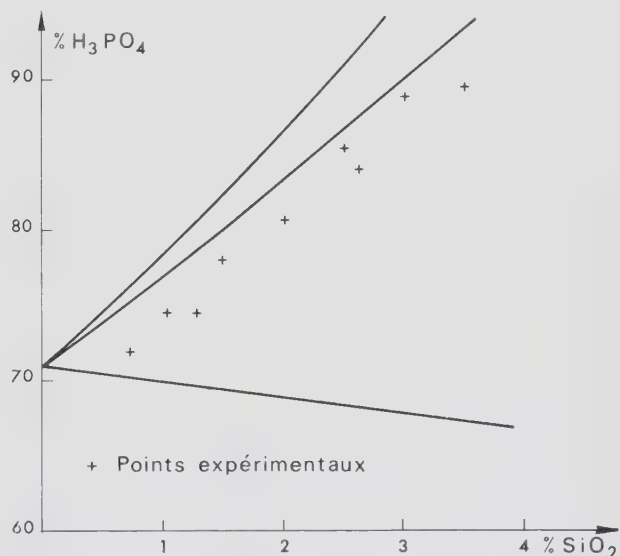
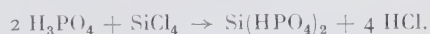


FIG. 20. — Mise en évidence de l'attaque de la silice par l'acide orthophosphorique, au-dessous de 260° .

Pour établir de manière certaine, le processus d'attaque de la silice aux basses températures nous avons opéré en milieu anhydre en utilisant le tétrachlorure de silicium. Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour l'attaque de la silice, mais les tubes scellés doivent être chauffés plus longuement. On obtient alors directement le composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et l'analyse potentiométrique révèle une consommation d'acide orthophosphorique, proportionnelle à la quantité de $SiCl_4$ ajoutée, selon la réaction :



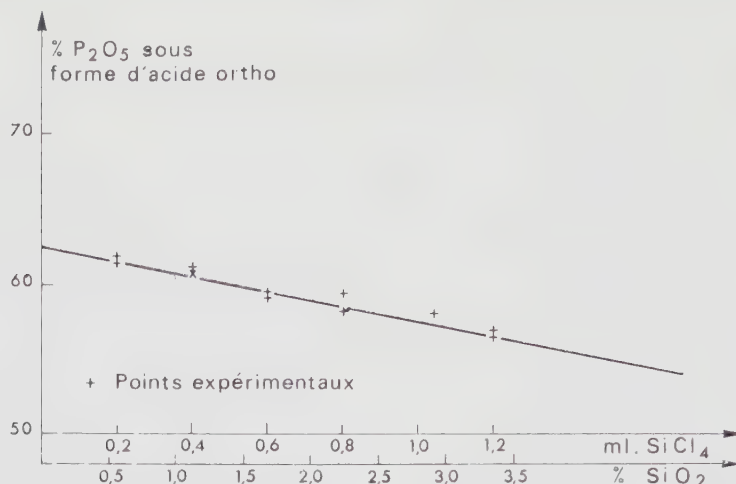


FIG. 21. — Mise en évidence de l'attaque de SiCl₄ par l'acide orthophosphorique, au-dessous de 260°.

Des essais témoins ont montré que le gaz chlorhydrique dégagé et l'attaque éventuelle des tubes en pyrex n'ont aucune influence appréciable sur l'évolution des mélanges acides.

La figure 21 rend compte des résultats obtenus selon ce procédé.

b) **Attaque à 260°.** — On introduit, dans les mélanges d'acides préparés à 260°, et maintenus à cette température, des quantités croissantes de silice « aérosil ». Dans ces conditions, la mise en solution est presque instantanée. On peut donc considérer que la composition globale du milieu réactionnel ne subit pas de modifications notables, dues à la déshydratation du bain. Ainsi, les essais peuvent être conduits à l'air libre. L'évolution des mélanges a été suivie par analyse potentiométrique sur des prélèvements effectués après chaque addition de silice. Dans tous les cas, nous avons observé une diminution de la proportion d'acide pyrophosphorique H₄P₂O₇.

Parallèlement, nous avons établi la courbe théorique de consommation d'acide pyrophosphorique en fonction de la quantité de silice ajoutée, en admettant que la réaction soit complète et que chaque mole de SiO₂ consomme une mole d'acide H₄P₂O₇.

La figure 22 permet de constater l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées tant que la silice se dissout entièrement dans l'acide pour donner un liquide homogène, la limite de solubilité étant sensiblement 3 p. 100.

Lorsque cette limite est dépassée, les résultats expérimentaux montrent que la teneur en acide pyrophosphorique continue à décroître régulièrement. Par conséquent, l'attaque de la silice se poursuit au-delà de la limite de solubilité ; mais la réaction, qui s'effectue alors en milieu hétérogène, n'est pas complète, et la courbe expérimentale de consommation d'acide H₄P₂O₇ s'écarte progressivement de la courbe théorique.

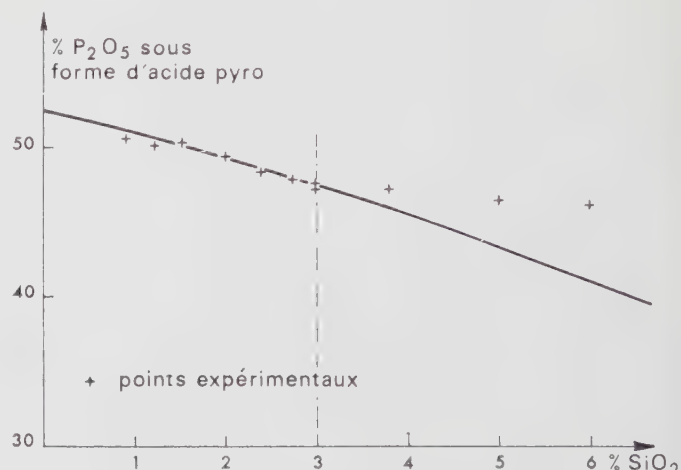


FIG. 22. — Mise en évidence de l'attaque de la silice par l'acide pyrophosphorique, au-dessus de 260°.

4° **Interprétation des résultats.** — A basse température la silice est attaquée par l'acide orthophosphorique. Ce fait constitue un argument chimique en faveur de l'existence de l'orthophosphate disilicique Si(HPO₄)₂. Notons toutefois que le milieu réactionnel doit être sensiblement anhydre, car la présence d'eau entraîne la précipitation du P₂O₅.SiO₂.2 H₂O. Ce dernier composé est peut-être un hydrate ; sa déshydratation à basse température, fournissant le composé Si(HPO₄)₂ semble le suggérer. Mais il peut aussi bien s'agir d'un orthophosphate de silicyle SiO(H₂PO₄)₂ que l'on peut encore considérer comme un hétéroacide H₄[SiO.(PO₄)₂] du même type que l'acide diphosphatozirconique.

Au-dessus de 260°, la silice est attaquée par l'acide pyrophosphorique. La formation de plusieurs variétés de composition P₂O₅.SiO₂ à partir d'un milieu homogène provenant de l'action H₄P₂O₇ sur SiO₂ permet d'envisager qu'au moins certaines d'entre elles

sont des diphosphates. Cependant, l'obtention d'un liquide homogène à 260° , après addition de faibles quantités de silice au mélange d'acides ortho- et pyrophosphoriques, ne correspond probablement pas à une simple dissolution.

Il y aurait plutôt formation d'une phase intermédiaire hydratée, qui resterait en solution dans les conditions particulières de température et de composition d'un bain acide maintenu à 260° . Cette phase serait

en outre facilement hydrolysable, puisque le refroidissement des solutions de silice ainsi préparées provoque très rapidement, dès que la réhydratation à l'air libre du milieu est suffisante, la précipitation du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$.

Il serait donc prématuré d'affirmer l'existence d'un pyrophosphate de silicium et ces premières conclusions ont été complétées à l'aide d'une étude par chromatographie sur papier et par spectroscopie infrarouge.

CHAPITRE III

CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

Les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ ont été soumis, après mise en solution préalable dans une liqueur neutralisée d'EDTA, à des essais de chromatographie qualitative unidimensionnelle, selon une technique décrite précédemment (1^{re} partie, chap. III, § 3).

Les chromatogrammes (fig. 23 et 24) ont permis de préciser la nature des anions phosphoriques et de classer les produits étudiés en trois groupes. Les résultats obtenus ont été étendus aux composés du germanium isomorphes et peuvent se résumer ainsi.

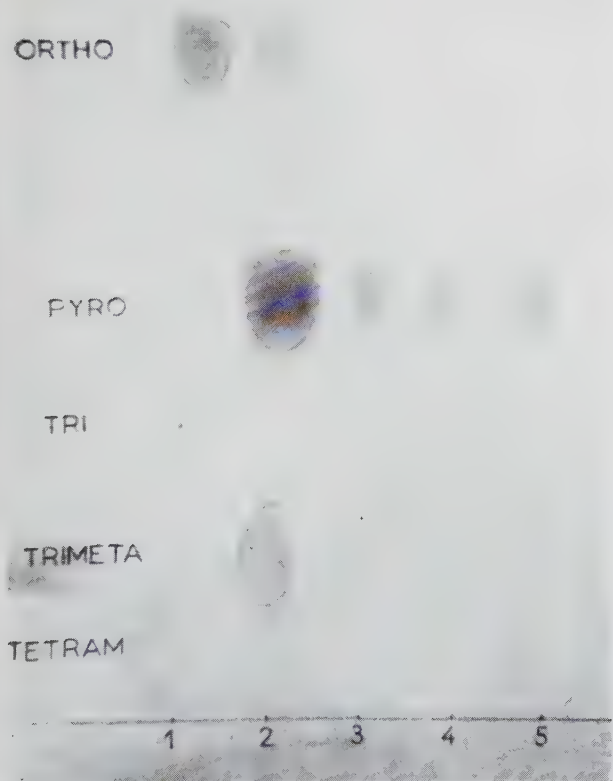


FIG. 23. — Chromatogramme I.

1, 2. Étalons.
3, 4, 5. Taches correspondant respectivement à la migration des anions des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudo-hexagonal, monoclinique et cubique.

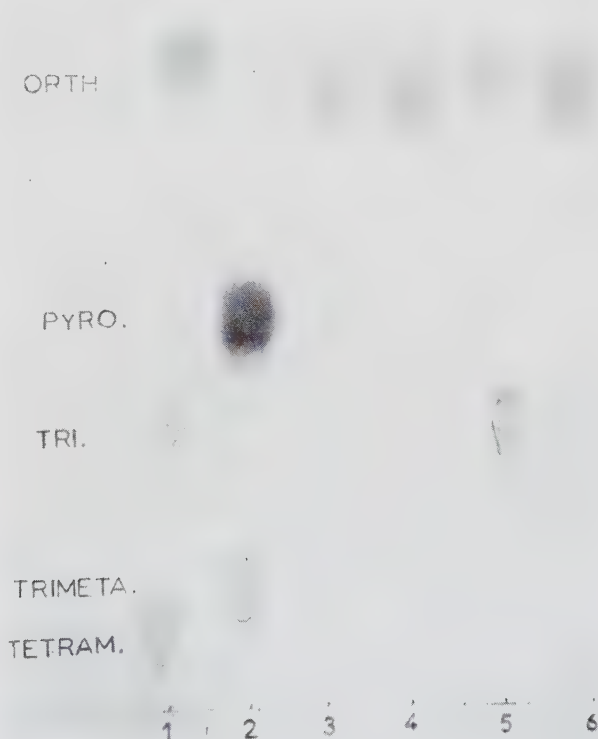


FIG. 24. — Chromatogramme II.

1, 2. Étalons.
3, 4, 5, 6. Taches correspondant respectivement à la migration des anions des composés suivants :
3. $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$.
4. $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.
5. $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$.
6. $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$.

TABLEAU I

Interprétation des chromatogrammes	Composés siliciques étudiés	Composés germaniques isomorphes
Pyrophosphate Pyrophosphate Pyrophosphate	$P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique $P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudohexagonal	$P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique $P_2O_5 \cdot GeO_2$ pseudohexagonal
Triphosphate	$3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$	$3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$
Orthophosphate Orthophosphate Orthophosphate	$2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$	$2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$

Ces données permettent de supposer que les composés des systèmes $P_2O_5-SiO_2-H_2O$ et $P_2O_5-GeO_2-H_2O$ sont de véritables phosphates. La nature même de ces différents phosphates ne peut cependant être affirmée en toute certitude. En effet, une dégradation, des produits initiaux, au cours de la mise en solution dans

l'EDTA, doit être envisagée, bien que les chromatogrammes ne présentent que des traînées faibles attribuables à une légère hydrolyse. Ces premières conclusions demandent donc une vérification dont la spectroscopie infrarouge va fournir le moyen.

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1° Introduction. — Les résultats de l'étude chromatographique suggèrent la répartition des composés des systèmes $P_2O_5-SiO_2-H_2O$ et $P_2O_5-GeO_2-H_2O$ en trois groupes. Nous avons adopté la même classification pour l'étude des spectres IR, dont l'interprétation fera l'objet de trois paragraphes distincts. Le cas des pyrophosphates $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$, au sujet desquels la littérature a déjà fourni des renseignements structuraux, sera examiné en premier lieu.

L'étude des éventuels triphosphates et orthophosphates viendra ensuite.

2° Composés de formules $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$. — a) **Travaux antérieurs.** — Les travaux relatifs à la nature chimique des composés du système $P_2O_5-SiO_2-H_2O$ se rapportent tous à la variété cubique de composition $P_2O_5 \cdot SiO_2$.

Lévi et Peyronel ⁽⁴⁾ ont étudié la structure des composés isomorphes $Mr_{IV}P_2O_7$ avec $Me_{IV} = Si, Sn, Pb, Ti, Zr$ (fig. 25). L'examen des diagrammes X de poudre de ces composés a permis, tout en confirmant l'isomorphisme de la série, d'en rattacher les termes au système cubique à faces centrées. L'étude de la structure a été poursuivie sur le composé ZrP_2O_7 et les résultats ont été généralisés aux composés isomorphes.

Les auteurs ont formulé et discuté une hypothèse sur

la constitution du réseau et la répartition des atomes d'oxygène et de phosphore. Un modèle de structure de type pyrite et de groupe spatial de symétrie T_h^6 a été proposé ^(*) (fig. 26).

L'examen des représentations de la maille élémentaire et du tableau des coordonnées des atomes, établis par Lévi et Peyronel, conduit à deux constatations importantes :

1° l'hexacoordination du silicium par rapport à l'oxygène. Cet exemple est l'un des deux seuls actuellement connus d'un degré de coordination du silicium différent de 4 par rapport à l'oxygène. L'autre exemple est celui d'une variété de silice récemment préparée par Stishov ⁽⁸⁾, et dont l'étude par spectroscopie IR a été effectuée par Lyon ⁽⁹⁾ ;

2° l'existence d'un groupement P_2O_7 avec un angle $\widehat{P-O-P}$ de 180° . Les spectres infrarouges des composés cubiques ZrP_2O_7 et $P_2O_5 \cdot SiO_2$ ont été réalisés par Steger et Leukroth ⁽⁵⁾ et interprétés en admettant pour le groupement P_2O_7 une symétrie D_{3d} (angle $\widehat{P-O-P} = 180^\circ$). Cette symétrie, justifiée par les résultats de Lévi et Peyronel dans le cas du composé $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique, n'est pas la seule

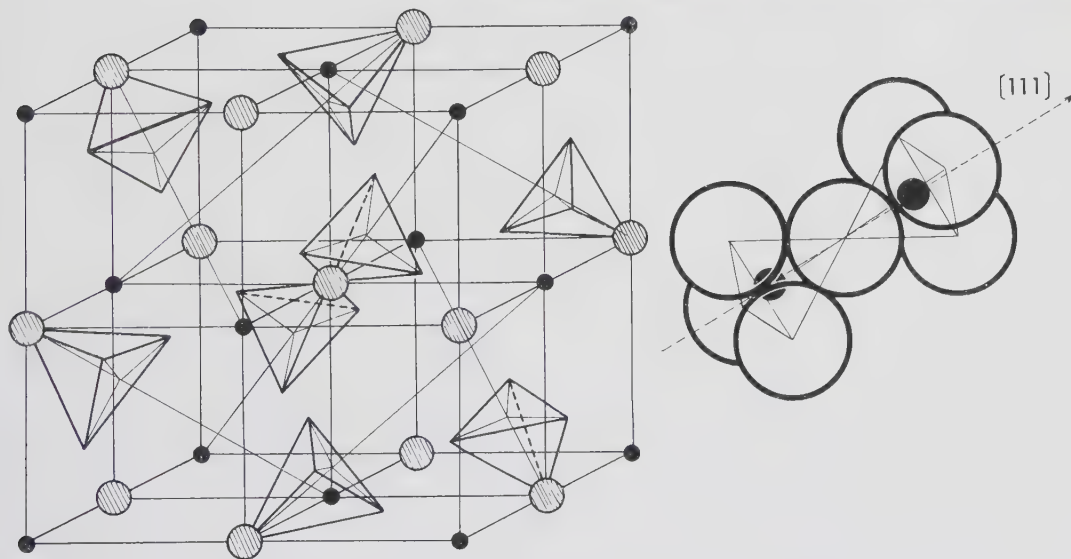
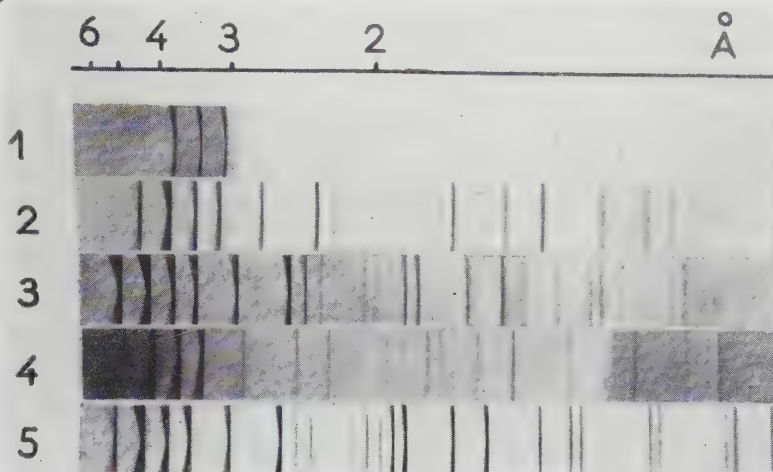
(*) Ce modèle rend compte de la répartition des atomes dans l'espace et de la distribution des liaisons, mais ne présume nullement du caractère ionique ou covalent de ces liaisons.

⁽⁸⁾ S. M. STISHOV et N. V. BÉLOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1962, **143**, 951.

⁽⁹⁾ LYON, *Nature G. B.*, 1962, **196**, 4851, 266.

FIG. 25. — Diagrammes X des pyrophosphates cubiques des métaux tétravalents.

1. SiP_2O_7 .
2. GeP_2O_7 .
3. TiP_2O_7 .
4. ZrP_2O_7 .
5. SnP_2O_7 .

FIG. 26. — Structure des composés $Me_{IV}P_2O_7$, d'après Lévi et Peyronel.

Dans la figure de gauche, les gros points hachurés indiquent les sites des atomes d'oxygène ; les autres points marquent la position des atomes métalliques dans le réseau. La figure de droite montre la structure du groupement P_2O_7 , couché sur un axe ternaire.

possible. En effet, l'existence d'un angle $\widehat{P-O-P}$ différent de 180° doit être envisagée, lorsque l'on passe aux composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique et pseudo-hexagonal. L'interprétation des spectres IR nous a donc conduit à étudier préalablement les différentes symétries du groupement P_2O_7 et à préciser dans chaque cas le nombre et le type des bandes d'absorption actives dans le domaine spectral considéré.

b) Étude de la symétrie du groupement P_2O_7 . — Le nombre de masses vibrantes du groupement P_2O_7 étant fixé, il est possible de dénombrer les vibrations distinctes et de les répartir en classes de symétrie, à condition que les éléments de symétrie de l'ensemble du groupe-

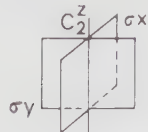
ment soient connus. Quatre modèles, schématisés dans le tableau II peuvent être envisagés.

Il semble que la configuration *b* ne soit pas stable. D'autre part, la configuration *d*, quoique possible, ne peut être que très difficilement différenciée, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, de la configuration *c*. Nous ne retiendrons donc, au cours de cette étude, que les configurations *a*, de symétrie C_{2v} et *c*, de symétrie D_{3d} . Le passage de la symétrie C_{2v} à la symétrie D_{3d} résulte immédiatement de l'introduction d'un centre de symétrie. Dans chacun de ces cas, la répartition des vibrations s'effectue en classes conservant tout ou partie des éléments de symétrie de l'ensemble du groupement.

TABLEAU II

a - Symétrie C_{2v} 

Eléments de symétrie

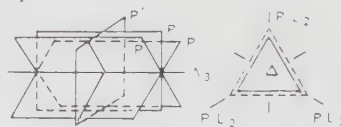
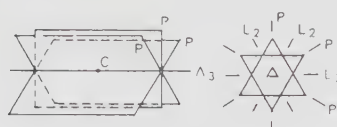
b - Symétrie C_{2v} c - Symétrie D_{3d} 

forme en quinconce

Symétrie D_{3h} 

forme éclipsee

Eléments de symétrie

Type de symétrie D_{3d}

Nous avons ainsi réparti en classes de symétrie, les vibrations de valence et de déformation du groupement P_2O_7 , sans tenir compte des rotations, qui se situent hors du domaine spectral étudié. Nous avons adopté la décomposition du groupement en éléments constitutifs, légitimée par Bues et Gehrke ⁽¹⁰⁾, qui permet de considérer séparément les vibrations des deux groupes $-\text{PO}_3-$ et celles du groupe $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (tableau III). Cette manière d'interpréter se justifie d'autant plus, que dans d'autres composés, on peut envisager la même séparation en admettant l'existence de ponts oxygène ; ainsi J. Lecomte a vérifié que l'interprétation des spectres IR des groupements Cr_2O_7 et I_2O_5 est en accord avec la décomposition en groupes 2CrO_3 et $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$ d'une part, 2IO_2 et $\text{I}-\text{O}-\text{I}$ d'autre part vibrant indépendamment.

La notation utilisée est celle de Bues et Gehrke : les vibrations pour lesquelles les deux groupes PO_3 sont en opposition de phase sont affectées de signe ' , les vibrations en phase n'étant pourvues d'aucun signe

TABLEAU III

Type de symétrie C_{2v} d'après Bues et Gehrke ⁽¹⁰⁾.

Classe de symétrie	Eléments de symétrie conservés
A_1	Toute la symétrie.
A_2	Axe binaire C_2 .
B_2	Plan σ_x perpendiculaire au plan $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.
B_1	Plan σ_y contenant $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

Classe de symétrie	Eléments de symétrie conservés
A_{1g}	Toute la symétrie.
A_{1u}	Centre — axe ternaire.
A_{2g}	Toute la symétrie (cas particulier d'une rotation de l'ensemble du groupement).
A_{2u}	Axe ternaire — 3 plans.
E_g	Un plan — centre — axe binaire.
E_u	Aucun élément n'est conservé.

particulier. Dans le cas de la symétrie C_{2v} , les indications // et $\perp$ indiquent que les vibrations sont respectivement parallèles et perpendiculaires au plan de symétrie σ_y contenant $\text{P}-\text{O}-\text{P}$.

TABLEAU IV

C_{2v}	A_1 (actif)	B_2 (actif)	A_2 (inactif)	B_1 (actif)
$\nu_s \text{ POP}$	$\delta_s \text{ POP}$		$\nu_{as}' \perp \text{PO}_3$	$\nu_{as} // \text{PO}_3$
$\nu_s \text{ PO}_3$	$\nu_{as} // \text{PO}_3$	$\nu_{as} \perp \text{PO}_3$	$\delta_{as}' \perp \text{PO}_3$	$\delta_{as} // \text{PO}_3$
$\delta_s \text{ PO}_3$	$\delta_{as} \text{ PO}_3$	$\delta_{as} \perp \text{PO}_3$		$\delta_s' \text{ PO}_3$
$D_{3d} \downarrow$	A_{1g} (inactif)	E_u (actif)	E_g (inactif)	A_{2u} (actif)
	$\nu_s \text{ POP}$	$\delta_s \text{ POP}$		$\nu_{as} \text{ POP}$
	$\nu_s \text{ PO}_3$	$\nu_{as} \text{ PO}_3$	$\nu_{as}' \text{ PO}_3$	$\nu_s' \text{ PO}_3$
	$\delta_s \text{ PO}_3$	$\delta_{as} \text{ PO}_3$	$\delta_{as}' \text{ PO}_3$	$\delta_s' \text{ PO}_3$

⁽¹⁰⁾ BUES et GEHRKE, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, **288**, 291 et 307.

Les dégénérescences, qui interviennent entre vibrations de même type lorsque l'on passe de la symétrie C_{2v} à la symétrie D_{3d} , ont été mises en évidence.

Le nombre des vibrations distinctes, pour chaque type de symétrie, peut être déduit du tableau ci-contre, puisque les classes actives en infrarouge sont connues. On remarquera que le nombre de vibrations diminue considérablement, lorsque l'on passe de la symétrie C_{2v} à la symétrie D_{3d} . En conséquence, un petit nombre de bandes peut être l'indice d'une symétrie élevée.

c) Interprétation des spectres des composés P_2O_5 . $Me_{VI}O_2$ cubiques. — Les spectres des composés ZrP_2O_7 , $P_2O_5.GeO_2$ et $P_2O_5.SiO_2$ ont été réalisés

D'après Steger et Leukroth, le caractère partiellement covalent de la liaison $Me - O$, avec tendance à la formation de ponts $P - O - Me$, favorise un rapprochement des vibrations symétrique et antisymétrique de valence de PO_3 , pouvant provoquer la dégénérescence :

— la bande de fréquence 550 cm^{-1} doit être attribuée, d'après Steger et Leukroth, à une vibration de valence de $Zr - O$;

— enfin les bandes situées à 746 cm^{-1} et à 761 cm^{-1} pourraient être respectivement caractéristiques de $\delta_{as}PO_3$ et d'un harmonique ($2\delta P - O - P$) de la vibration de déformation de $P - O - P$.

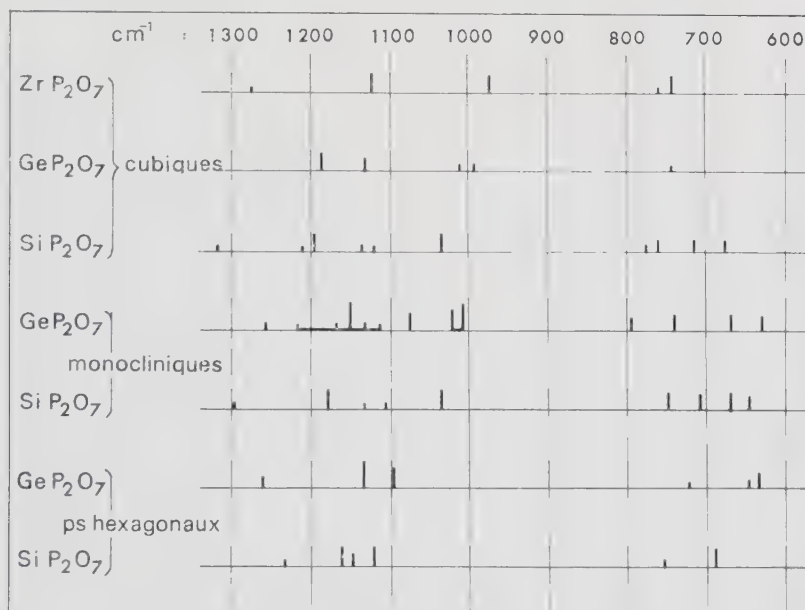


FIG. 27. — Fréquences d'absorption des composés étudiés.

(fig. 27) et un simple examen permet de constater des analogies certaines entre les composés cubiques étudiés. En particulier, les fréquences des bandes de $P_2O_5.GeO_2$ se situent entre celles de ZrP_2O_7 et de $P_2O_5.SiO_2$.

1) ZrP_2O_7 . — Nos résultats relatifs à ce composé ne diffèrent pas sensiblement de ceux de Steger et Leukroth. Le nombre très réduit des bandes permet d'attribuer la symétrie D_{3d} au groupement P_2O_7 , pour les raisons que nous avons indiquées en conclusion du paragraphe précédent. Cette interprétation est d'ailleurs en accord avec les résultats de Levi et Peyronel, qui attribuent à l'angle $\widehat{P-O-P}$ une valeur de 180° .

Le dépouillement du spectre met en évidence les types de vibrations suivants :

- une vibration de valence antisymétrique de $P - O - P$ dont la fréquence se situe à 980 cm^{-1} ;
- une vibration de valence de PO_3 à 1123 cm^{-1} .

2) $P_2O_5.GeO_2$. — La comparaison des spectres IR des composés ZrP_2O_7 et $P_2O_5.GeO_2$ permet de constater, lorsqu'on passe du zirconium au germanium :

α) un déplacement de certaines bandes vers les fréquences plus élevées. Ce fait peut être dû à la différence entre les masses du zirconium (91) et du germanium (72) ;

β) un dédoublement de certaines bandes. Le spectre de $P_2O_5 - GeO_2$ cubique comporte en effet 2 bandes caractéristiques de $\nu_{as}PO_3$ à 1133 et 1186 cm^{-1} . La dégénérescence des deux vibrations de ce type, enregistrée pour ZrP_2O_7 , serait donc levée dans le cas du germanium.

L'une des deux bandes situées à 993 et 1012 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de valence antisymétrique de $P - O - P$; l'autre, qui appartient vraisemblablement à la même classe de symétrie A_{2u} , serait caractéristique de $\nu_s'PO_3$.

La bande de fréquence 550 cm^{-1} a été attribuée aux

vibrations de Ge — O ⁽⁴⁾ ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾. Cette interprétation, tout à fait compatible avec les résultats connus pour ce type de vibration, sera discutée ultérieurement. Elle revêt une grande importance puisqu'il s'agit de fixer le degré de coordination du germanium et du silicium par rapport à l'oxygène, dans les composés étudiés.

Enfin la bande moyenne, de fréquence 743 cm⁻¹, pourrait être caractéristique de δ_{as} PO₃.

3) P₂O₅.SiO₂. — Le spectre du composé P₂O₅.SiO₂ présente peu de différences avec les précédents.

Deux bandes liées à 1 195 et 1 215 cm⁻¹ peuvent être attribuées, comme dans le cas du germanium, à des vibrations de valence antisymétriques de PO₃ par levée de dégénérescence.

On observe, en outre, à 1 035 et à 714 cm⁻¹ des bandes respectivement caractéristiques des vibrations de valence antisymétrique et symétrique de P — O — P.

Steger et Leukroth attribuent à une vibration de valence de Si — O — la fréquence 675 cm⁻¹. Or, les fréquences caractéristiques du groupement SiO₄ se situent généralement vers 950 cm⁻¹ ou plus haut et vers 775 cm⁻¹ par levée de dégénérescence. Il faudrait donc admettre un abaissement de ces fréquences, par augmentation de la coordinence du silicium par rapport à l'oxygène.

Le spectre comporte enfin :

a) des bandes faibles au voisinage de 750 cm⁻¹ dues peut-être à des couplages entre les vibrations de P — O — P et de P — O — Si, les masses atomiques du silicium et du phosphore étant voisines ;

b) des bandes dans le domaine 1 100-1 140 cm⁻¹ ; leur présence peut correspondre à une dégénérescence incomplète des vibrations symétriques et antisymétriques de valence de PO₃, ou à des couplages entre ces vibrations et la vibration antisymétrique de valence de P — O — Si ;

c) des bandes faibles de combinaison, visibles au voisinage de 1 300 cm⁻¹. On remarquera que les levées de dégénérescence, observées dans le spectre du composé P₂O₅.SiO₂ cubique, provoquent une augmentation du nombre de bandes d'absorption.

Il est possible que ce fait soit lié à un abaissement de la symétrie du groupement P₂O₇, qui expliquerait en particulier la présence de la vibration ν_s P — O — P, normalement interdite en infrarouge, lorsque le groupement P₂O₇ possède la symétrie D_{3d}. Lévi et Peyronel ⁽⁴⁾ signalent d'ailleurs que le réseau du composé P₂O₅.SiO₂ cubique peut présenter des tensions. Ces tensions sont suffisamment faibles pour ne pas mettre en cause l'isomorphisme entre ce composé et les autres termes de la série des phosphates cubiques Me_{IV}P₂O₇, mais la valeur de l'angle $\widehat{\text{P—O—P}}$ pourrait être un peu différente de 180°.

d) Interprétation des spectres IR des composés P₂O₅.GeO₂ et P₂O₅.SiO₂ monocliniques. — Une nette analogie apparaît entre les spectres des variétés cubique et monoclinique de composition P₂O₅.SiO₂. La même interprétation peut donc être appliquée aux deux variétés, la seule différence observée n'étant qu'un léger abaissement des fréquences pour la forme monoclinique. Cet abaissement n'est pas compatible avec le retour à un degré inférieur de coordination du silicium par rapport à l'oxygène. En effet, pour un élément donné et pour une même valence, la fréquence croît, lorsque le degré de coordination décroît ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾.

Le spectre IR du composé P₂O₅.GeO₂ monoclinique présente également une ressemblance avec celui de la variété cubique. On retrouve en particulier des bandes situées vers 1 000 cm⁻¹ et dans le domaine 1 100-1 200 cm⁻¹, respectivement caractéristiques des vibrations antisymétriques de valence de P — O — P et de PO₃. L'existence du groupement P₂O₇ n'est donc pas mise en cause, mais l'augmentation du nombre de bandes suggère, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, un abaissement de la symétrie. On observe en particulier, l'apparition d'une nouvelle bande, à 1 075 cm⁻¹, caractéristique de ν_s PO₃ dans la symétrie C_{2v}.

e) Interprétation des spectres IR des composés P₂O₅.GeO₂ et P₂O₅.SiO₂ pseudo-hexagonaux. — Les spectres IR des variétés pseudo-hexagonales sont presque analogues. Ils présentent les types de vibrations suivants :

— des bandes groupées, moyennes à fortes, à 1 096 et 1 135 cm⁻¹ pour Ge ; à 1 122, 1 150 et 1 165 cm⁻¹ pour Si, ces bandes sont caractéristiques de ν_{as} PO₃ et vraisemblablement aussi de ν_s PO₃ ;

— une bande moyenne à faible à 722 cm⁻¹, probablement caractéristique de ν_s P — O — P ;

— la bande faible, située à 1 267 cm⁻¹ pour Ge et 1 235 cm⁻¹ pour Si, serait vraisemblablement un harmonique du domaine 600 cm⁻¹ ;

— enfin, la comparaison des spectres avec ceux des variétés cubiques et monocliniques permet d'attribuer les bandes situées à 559 cm⁻¹ (Ge) et à 690 cm⁻¹ (Si) aux vibrations du groupe Me — O — ;

— la principale différence, observée entre ces spectres et ceux des autres variétés, consiste en la disparition de la bande située vers 1 000 cm⁻¹ et attribuée généralement à la vibration de valence antisymétrique de P — O — P. Aucun argument simple ne peut expliquer cette disparition.

f) Étude des fréquences de vibration des groupes Me_{IV} — O. — La bande de fréquence 550 cm⁻¹ des composés P₂O₅.GeO₂ a été attribuée aux vibrations du groupe Ge — O. Or les domaines de vibration des liaisons Ge — O — sont connus ⁽¹¹⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ que Ge soit tétracoordonné ou hexacoordonné à l'oxygène. Si le germanium est tétracoordonné, soit dans un réseau

⁽¹¹⁾ E. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG, C. WEIR et E. BUNTING, *J. Res. Nat. Bur. St.*, 1958, **61**, 61.

⁽¹²⁾ F. DACHILLE et R. ROY, *Z. für Kristall.*, 1959, **111**, 462.

⁽¹³⁾ P. TARTE, *Silic. industr. Belg.*, 1960, **25**, 171.

tridimensionnel, soit dans un tétraèdre isolé, les fréquences des vibrations de Ge — O se situent respectivement vers 900 cm^{-1} et dans le domaine $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$. Si le germanium est hexacoordonné par rapport à l'oxygène dans un réseau tridimensionnel, la bande relative aux vibrations de Ge — O apparaît vers 700 cm^{-1} . La valeur 550 cm^{-1} observée, très inférieure à ces données, est donc compatible avec l'hexacoordination du germanium, puisque les différents octaèdres GeO_6 sont isolés dans les produits considérés.

Un raisonnement identique permet d'attribuer aux vibrations de Si — O — la bande de fréquence 675 cm^{-1} des composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$. Généralement, les fréquences caractéristiques du groupement SiO_4 se situent vers 950 cm^{-1} ou plus haut et vers 775 cm^{-1} par levée de dégénérescence ; mais Tarte et Ringwood⁽¹⁴⁾ ont calculé que le domaine probable d'absorption de SiO_4 se situe entre 600 et 700 cm^{-1} , ce qui a été vérifié récemment par l'expérience. Lyon⁽⁹⁾ a confirmé en effet l'hexacoordination du silicium dans la stishovite⁽⁸⁾, en comparant le spectre IR de ce produit avec ceux des variétés classiques de silice : on constate que les pics principaux d'absorption passent de 1050 à 1100 cm^{-1} environ pour ces variétés à 769 et 628 cm^{-1} pour la stishovite.

En conséquence, la présence, dans les composés germaniques et siliciques étudiés des bandes situées respectivement vers 550 cm^{-1} et vers 675 cm^{-1} serait tout à fait compatible avec l'hexacoordination de Ge ou Si par rapport à l'oxygène dans les produits considérés.

Ce résultat s'accorde avec les connaissances acquises sur la structure des composés $Me_{IV}P_2O_7$ ⁽⁴⁾, d'après lesquelles l'élément tenant lieu de métal serait hexacoordonné par rapport à l'oxygène.

3° Composés de formules $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$ et $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$. — Les spectres IR des composés $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$ et $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ (fig. 28) sont parfaitement analogues et leur interprétation comme spectres de tripolyphosphates ne présente guère de difficultés.

— La bande, située à 1290 cm^{-1} pour les deux composés, correspondrait à la vibration de valence antisymétrique de PO_2 . L'interprétation se justifie par le fait que les fréquences attribuées à $\nu_{as} PO_2$ pour les sels alcalins se situent précisément dans ce domaine⁽¹⁰⁾ : à 1215 cm^{-1} pour $Na_3P_3O_{10}$, à 1277 cm^{-1} pour $Na_3H_2P_3O_{10} \cdot 1,4 H_2O$, à 1243 et 1252 cm^{-1} pour le tétraphosphate de sodium.

Cette bande est doublée faiblement à 1282 cm^{-1} pour le composé $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$. Deux hypothèses pourraient expliquer ce doublement :

— la présence dans le produit d'au moins deux groupes PO_2 adjacents,

— la présence d'une vibration harmonique du domaine spectral 600 cm^{-1} .

La première éventualité est à rejeter puisqu'il n'existe aucune bande homologue dans le spectre du produit silicique isomorphe. L'existence de deux groupements PO_2 serait d'ailleurs incompatible avec les résultats fournis par l'analyse chimique et la chromatographie.

— Les bandes de fréquences 1150 cm^{-1} pour le composé silicique, 1125 , 1175 et 1075 cm^{-1} pour le composé germanique seraient caractéristiques de $\nu_{sa} PO_3$, par dégénérescence plus ou moins complète dans le cas du germanium.

— Les bandes, situées vers $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ et vers $735\text{--}740\text{ cm}^{-1}$ pour les deux produits, caractérisent respectivement les vibrations de valence antisymétrique et symétrique de $P - O - P$.

— Enfin, nous avons attribué les bandes de fréquence 547 cm^{-1} (Ge) et 670 cm^{-1} (Si) aux vibrations de $Me_{IV} - O$, ainsi que nous l'avons fait pour les composés $P_2O_5 - Me_{IV}O_2$.

4° Étude des éventuels orthophosphates de germanium et de silicium. — a) Composés $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ et $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$. — Les recherches entreprises précédemment par voie chimique et chromatographique laissent supposer que les composés $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$ et $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ sont des orthophosphates. Les résultats obtenus autorisent donc à chercher une interprétation des spectres IR pour un groupe PO_4 de symétrie T_d (Tétraèdre régulier avec particule centrale).

Pour ce type de symétrie, quatre modes de vibrations notés ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , d'après Herzberg⁽¹⁵⁾ peuvent exister. ν_1 correspond à une vibration symétrique de valence ; ν_2 et ν_4 correspondent respectivement à des vibrations de déformation doublement et triplement dégénérées ; enfin ν_3 correspond à une vibration de valence triplement dégénérée. Seules les vibrations des types ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge.

On observe ainsi les types suivants de vibrations :

— les bandes fortes situées à 1058 , 1073 et 1115 cm^{-1} pour Ge et 1033 , 1100 cm^{-1} pour Si seraient probablement caractéristiques de ν_4 ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾ par levée partielle de dégénérescence⁽¹⁷⁾ ;

— les bandes moyennes de fréquences 647 et 678 cm^{-1} pour Ge, 705 et 772 cm^{-1} pour Si pourraient être caractéristiques de ν_3 , également par levée partielle de dégénérescence. Les fréquences observées ici sont notablement plus élevées que la fréquence calculée pour ν_3 de PO_4 , soit 515 cm^{-1} . Mais nous signalons que Mathieu et Jacques⁽¹⁸⁾ observent déjà une fréquence de 560 cm^{-1} pour ν_3 de K_3PO_4 , et que les fréquences des vibrations des phosphates de germanium et de silicium sont généralement plus élevées que celles de leurs homologues alcalins ;

— les bandes de fréquences 1210 et 1255 cm^{-1}

⁽¹⁴⁾ P. TARTE et A. E. RINGWOOD, *Nature G. B.*, 1962, **193** (4819), 971.

⁽¹⁵⁾ HERZBERG, *Infrared and Raman spectra of Polyatomic molecules*, Van Nostrand, N. Y., 1945.

⁽¹⁶⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, 101.

⁽¹⁷⁾ L. WINAND et G. DUYCKAERTS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1962, **71**, 142.

⁽¹⁸⁾ J. P. MATHIEU et J. JACQUES, *C. R.*, 1942, **215**, 346.

Dans la seconde éventualité, le caractère général des spectres devrait rester le même, lorsque l'on passe des sels anhydres aux sels hydratés. Il est possible cependant que certaines bandes se déplacent notablement et que des bandes supplémentaires apparaissent pour les hydrates ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾.

Or, la comparaison des spectres (fig. 28) révèle une certaine parenté entre les composés $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$, d'une part et entre les composés $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$, d'autre part, Cette constatation, jointe au fait que les composés $P_2O_5 \cdot Me_{IV}O_2 \cdot 2 H_2O$ se déshydratent partiellement, à température relativement basse, pour donner des produits de formule $P_2O_5 \cdot Me_{IV}O_2 \cdot H_2O$ (cf. 2^e partie, chap. II, § 1) permet d'admettre l'existence d'hydrates.

5^o **Conclusions.** — Malgré certaines difficultés d'interprétation, l'étude des composés des systèmes $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, a confirmé l'existence de nombreuses analogies structurales entre les composés isomorphes de silicium et de germanium. En outre, la nature des composés étudiés a été précisée, et l'on peut admettre que leur comportement vis-à-vis de l'absorp-

tion infrarouge est, d'une façon générale, celui de véritables phosphates. L'existence du groupement P_2O_7 , vérifiée dans les composés $P_2O_5 \cdot MeO_2$ cubiques et monocliniques, constitue un argument en faveur de la nature diphosphate de ces variétés. Un léger doute subsiste quant à la nature exacte des formes pseudo-hexagonales, puisque l'une des vibrations caractéristiques du groupe $P - O - P$ n'apparaît pas. L'ensemble des spectres des composés :



et, en particulier, la présence d'un seul groupe PO_2 permettent d'affirmer l'existence de tripolyphosphates de silicium et de germanium.

L'interprétation des spectres infrarouges des éventuels orthophosphates de silicium et de germanium, quoique moins nette, complète les résultats obtenus à l'aide d'autres techniques. Enfin, l'hexacoordination du silicium et du germanium par rapport à l'oxygène, déjà admise pour les composés $P_2O_5 \cdot SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot GeO_2$, semble pouvoir être étendue à l'ensemble des phases des deux systèmes étudiés, à l'exception des composés $2 P_2O_5 \cdot 3 Me_{IV}O_2$ et peut-être des composés $P_2O_5 - Me_{IV}O_2$ pseudo-hexagonaux.

Annexe

Fréquences d'absorption infrarouge (cm^{-1}).

ZrP_2O_7	$P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique	$P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique	$P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique	$P_2O_5 \cdot SiO_2$ monoclinique	$P_2O_5 \cdot GeO_2$ pseudo-hexagonal	$P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudo-hexagonal
1 272		1 215	1 258	1 298	1 269	1 305
1 123	1 186	1 195	1 218	1 180	1 134	1 235
977	1 133	1 134	1 167	1 133	1 097	1 165
761		1 122	1 150	1 106	712,5	1 149
	1 012	1 099	1 132	1 035	647	1 122
746	993	1 035	1 112	753	634	754
	743	796	1 075	710	567	690
	550	774	1 022	670		
		761	1 007	646		
		714	794			
		676	740			
			667			
			630			
			559			

Fréquences d'absorption infrarouge (cm^{-1}).

$3 P_2O_5$ $\cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$	$3 P_2O_5$ $\cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$	$2 P_2O_5$ $\cdot 3 GeO_2$	$2 P_2O_5$ $\cdot 3 SiO_2$	P_2O_5 $\cdot GeO_2 \cdot H_2O$	P_2O_5 $\cdot SiO_2 \cdot H_2O$	P_2O_5 $\cdot GeO_2 \cdot 2 H_2O$	P_2O_5 $\cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$
1 295	1 300	1 256	1 194	1 286	1 292	1 257	1 150
1 282	1 291	1 210	1 155	1 143	1 144	1 095	1 131
1 165	1 156	1 115	1 100	1 121	1 111	1 040	993
	1 034	1 073	1 018	1 094	991	970	948
1 122	741	1 058	786	935	933	955	673
1 084	671	678	706	562	806	754	
1 032		649			674	678	
734						557	
631							
547							

⁽¹⁹⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, 276.

CONCLUSIONS

L'utilisation de plusieurs modes opératoires pour l'attaque de la silice par l'acide phosphorique a permis d'étudier l'ensemble du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$. Outre les composés — $P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique, monoclinique et pseudo-hexagonal, $2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ et $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ —, déjà connus, nos essais ont révélé l'existence de deux phases nouvelles, de formules $3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ et $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2 H_2O$. Les domaines de stabilité de tous ces produits, identifiés par leur composition chimique et leur diagramme X de poudre, ont été précisés.

L'étude du système $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$, menée parallèlement, a montré qu'aux sept composés siliciques précédemment cités, correspondaient sept composés germaniques isomorphes. Outre les analogies de structures

et de compositions établies entre les deux séries de produits à l'aide des rayons X et de l'analyse chimique, l'existence de cristaux mixtes a confirmé l'isomorphisme dans de nombreux cas.

Aucune des méthodes actuelles de recherche ne permet d'établir sans ambiguïté la nature chimique de toutes les phases solides étudiées. Cependant, l'utilisation simultanée de plusieurs techniques, tant chimiques que physiques, telles que : l'étude du processus d'attaque de la silice par l'acide phosphorique, l'attaque des produits obtenus par le nitrate d'argent, la chromatographie sur papier et la spectroscopie infrarouge, a fourni un faisceau de résultats concordants que nous avons groupés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU VI

Composé	Provenance	Attaque par $AgNO_3$	Chromatographie	Spectroscopie IR	Formule proposée
$P_2O_5 \cdot SiO_2$ cubique $P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique $P_2O_5 \cdot GeO_2$ monoclinique $P_2O_5 \cdot SiO_2$ pseudohexagonal $P_2O_5 \cdot GeO_2$ pseudohexagonal	Attaque de SiO_2 ou GeO_2 par l'acide pyrophosphorique au-dessus de 260° .	$Ag_4P_2O_7$	Pyrophosphates	Pyrophosphates Pyrophosphates ?	$\{ SiP_2O_7$ $\{ GeP_2O_7$ $\{ SiP_2O_7$ $\{ GeP_2O_7$ $\{ SiP_2O_7$ $\{ GeP_2O_7$
$3 P_2O_5 \cdot 2 SiO_2 \cdot H_2O$ $3 P_2O_5 \cdot 2 GeO_2 \cdot H_2O$	Attaque de SiO_2 ou GeO_2 par l'acide phosphorique cuit longuement à 200° .	Non attaqués	Tripolyphosphates	Tripolyphosphates	$SiHP_3O_{10}$ $GeHP_3O_{10}$
$2 P_2O_5 \cdot 3 SiO_2$ $2 P_2O_5 \cdot 3 GeO_2$	Attaque de SiO_2 par H_3PO_4 en proportions stœchiométriques. Hydrolyse de $P_2O_5 \cdot GeO_2$ cubique.	Ag_3PO_4	Orthophosphates	Orthophosphates	$Si_3(PO_4)_4$ $Ge_3(PO_4)_4$
$P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot H_2O$	Attaque prolongée à 110° de SiO_2 ou GeO_2 par H_3PO_4 sensiblement anhydre.	Ag_3PO_4 réaction à l'état solide.	Orthophosphates	Orthophosphates	$Si(HPO_4)_2$ $Ge(HPO_4)_2$
$P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ $P_2O_5 \cdot GeO_2 \cdot 2H_2O$	Attaque à $100^\circ-180^\circ$ de SiO_2 ou GeO_2 par l'acide phosphorique hydraté.	Ag_3PO_4 réaction à l'état solide.	Orthophosphates	Orthophosphates hydratés	$Si(HPO_4)_2 - H_2O$ $Ge(HPO_4)_2 - H_2O$

Ces résultats nous autorisent à considérer les composés des systèmes $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$ et $P_2O_5 - GeO_2 - H_2O$ comme de véritables phosphates. Il existerait ainsi trois variétés : cubique, monoclinique, pseudohexagonale, des diphosphates SiP_2O_7 et GeP_2O_7 ; deux tripolyphosphates $SiHP_3O_{10}$ et $GeHP_3O_{10}$; les orthophosphates neutres $Si_3(PO_4)_4$ et

$Ge_3(PO_4)_4$, les orthophosphates monoacides (Si ou Ge) $(HPO_4)_2$ ainsi que leurs monohydrates.

Il semblerait enfin que l'hexacoordination du silicium par rapport à l'oxygène, considérée jusqu'à présent comme tout à fait exceptionnelle, soit de règle quasi générale pour les composés du système $P_2O_5 - SiO_2 - H_2O$.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la résonance magnétique nucléaire à l'étude de l'eau dans les composés minéraux

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 juillet 1964.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN ROCHE.

B. LELONG

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1964, 4^e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4119, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4901. — 11-1964.



Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13^e Série, Tome 9, 1964